

SÉRIE A, N° 747 A

N° D'ORDRE :

773

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
MENTION SCIENCES

PAR

ANDRÉ LE BERRE

1^{re} THÈSE. — HYDROCARBURES INDÉNOFLUORÉNIQUES ORTHOQUINOÏDES. RECHERCHES EN RAPPORT AVEC LEUR AUTOXYDATION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 janvier 1957 devant la Commission d'examen.

MM. QUELET *Président.*

WILLEMART. }
M. JULIA ... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1957

SÉRIE A, N° 747 A

N° D'ORDRE :

773

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
MENTION SCIENCES

PAR

ANDRÉ LE BERRE

1^{re} THÈSE. — HYDROCARBURES INDÉNOFLUORÉNIQUES ORTHOQUINOÏDES. RECHERCHES EN RAPPORT AVEC LEUR AUTOXYDATION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 janvier 1957 devant la Commission d'examen.

MM. QUELET *Président.*

WILLEMART. }
M. JULIA ... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1957

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physi- que.	GRIVET.....	I	Radioélectricité.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale	THIERY.....	T	Mécanique appliquée.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	DUBREIL.....	T	Arithm. et théorie des nombres.
JOB.....	T	Chimie générale.	QUELET.....	T	Chimie organique.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologi comparées.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromolécu- laire.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	JUNG.....	T	Pétrographie.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	IRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	WIEMANN.....	T	Chimie organique struc- turale.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physi- que céleste.
JACQUES BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	VASSY.....		Physique de l'atmosphère
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
GRASSÉ.....	T	Evolution des êtres orga- nisés.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	AMIEL.....	T	Chimie (P.C.B.).
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	ROGAT.....	T	Minéralogie.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P.C.B.).
WYART.....	T	Minéralogie.	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
TEISSIER.....	T	Zoologie.	MAY.....		Biologie animale (P.C.B.).
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et Cal- cul intégral.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	FELDMANN.....		Biologie (P.C.B.).
MONNIER.....	T	Physiol. des Fonctions.	GUINIER.....	T	Physique (P.C.B.).
PIVETEAU.....	T	Géologie.	JOST.....	T	Biologie (P.C.B.).
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	FORTET.....		Calcul des probabilités.
H. CANTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	SCHWARTZ.....	T	Méthodes mathémat. de la Physique.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
FAYARD.....	T	Mécanique générale	MALAYARD.....	T	Aviation
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.)	NORMANT.....	T	Chimie (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	BÉNARD.....	T	Chimie (P.C.B.).
P. DRACH.....	T	Zoologie.	BUVAT.....	T	Botanique (E.N.S.).
KASTLER.....	T	Physique.	DEGUÉ.....	T	Statistiques mathémati- ques.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	GELOSO.....		Chimie (S.P.C.N.).
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique	SOULAIKAG.....	T	Psychophysiologie.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.)	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée
LUCAS.....	T	Recherches physiques.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	CHADEFAUD.....		Botanique.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	DESTRIAU.....		Physique (M.P.C.).
MAX MORAND.....	T	Physique.	M ^{lle} LE BRETON.....		Physiologie générale.
SOLEILLET.....	T	Physique.	SALEM.....		Mathématiques généra- les.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimental des fluides.	LELONG.....	T	Mathématiques générales
DANJON.....	T	Astronomie.	DEVILLERS.....		Anatomie et Histologie comparées.
FROMAGÉOT.....	T	Chimie biologique	EHRESMANN.....	T	Topologie algébrique.
LAFORTE.....	T	Physique générale et Ra- dioactivité.	FRANÇON.....		Physique (M.P.C.).
JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
PETIT.....	T	Biologie maritime	GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
QUENEY.....	T	Météorologie et dynami- que atmosphérique.	PISOT.....	T	Calcul des probabilités.
GALLIEN.....	T	Embryologie.	E. ROCH.....		Géologie.
EICHORN.....	T	Biologie végétale (P.C.B.)	SCHATZMANN.....		Astrophysique.
DR CUENAG.....	T	Biologie végétale (P.C.B.)	TERMIER.....	T	Paléontologie stratigra- phique.
M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique	ZAMANSKY.....	T	Mathématiques générales.
THELLIER.....	T	Physique du Globe.	JOLIOT.....	T	Physique nucléaire et radioactivité.
AUDUBERT.....	T	Electrochimie.			

Secrétaire Général..... CH. MONIER

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR CHARLES DUPRAISSE
Membre de l'Institut

*En témoignage de ma profonde
et respectueuse gratitude.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES PARENTS

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie organique du Collège de France, sous la haute direction de M. le Professeur Charles Dufraisse, Membre de l'Institut.

Je dois toute ma formation scientifique à ce Maître éminent qui n'a cessé, pendant les années que j'ai passées dans son laboratoire, de me prodiguer inlassablement ses conseils éclairés. C'est grâce à sa bienveillance et à ses constants encouragements que j'ai pu mener à bien ce travail. Qu'il me soit permis de lui témoigner ici ma profonde reconnaissance et mon attachement très respectueux.

M. André Etienne, sous-directeur du Laboratoire de Chimie organique du Collège de France, a plus particulièrement dirigé mes travaux. Il m'a sans cesse apporté le réconfort de sa sympathie, et son aide morale m'a été très précieuse. J'ai également bénéficié, dans de nombreuses circonstances, de ses connaissances étendues, dans le domaine expérimental comme dans le domaine théorique. Je tiens à l'en remercier tout spécialement, et je suis heureux de pouvoir aujourd'hui lui exprimer ma profonde gratitude.

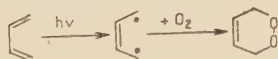
Enfin, je remercie bien vivement mes camarades de laboratoire pour toute leur sympathie et spécialement certains d'entre eux pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée.

HYDROCARBURES INDÉNOFLUORÉNIQUES ORTHOQUINOÏDES. RECHERCHES EN RAPPORT AVEC LEUR AUTOXYDATION

Par ANDRÉ LE BERRE

INTRODUCTION

La formation de peroxydes cycliques par fixation d'oxygène moléculaire sur les diènes conjugués est très généralement considérée comme une réaction spécifiquement photochimique, à la suite des travaux de Ch. Dufrasse et de ses collaborateurs, notamment sur la photooxydation des acènes (¹). L'on suppose habituellement que le rôle de la lumière dans cette réaction pourrait être de provoquer le découplément des liaisons du diène en un état diradicalique réagissant ensuite avec l'oxygène :



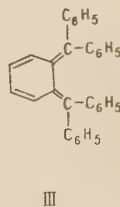
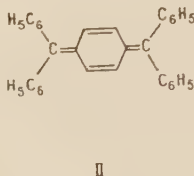
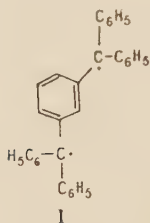
S'il en est bien ainsi, l'obtention d'un peroxyde cyclique par photooxydation d'un diène conjugué peut être assujettie à deux propriétés de ce diène : la faculté qu'ont les doubles liaisons d'être activées par la lumière en un état diradicalique et leur place dans la molécule qui doit leur permettre de donner avec l'oxygène un cycle stable à cinq ou six chaînons. Il devrait être possible, par suite, d'obtenir des peroxydes cycliques, par autoxydation non photochimique, à partir de composés

(¹) Ch. DUFRASSE, La photooxydation, Conférence au XIV^e Congrès International de Chimie pure et appliquée, Zürich, juillet 1955, *Experientia Supplementum*, II, 27.

diéniques particuliers, de structure convenable, pour lesquels l'on pourrait concevoir l'existence, avant toute photoactivation, d'un état diradicalique fondamental :



Des hydrocarbures susceptibles d'exister, tout au moins partiellement, sous une forme diradicalique sont principalement les quinodiméthanés et les composés apparentés dérivés du diphenyle, du terphenyle etc... Toutefois parmi ces hydrocarbures seuls les dérivés méta, tels que (I), possèdent un net paramagnétisme et sont par suite des diradicaux vrais. Les dérivés para, tels que (II), qui ne sont pas ou seulement très peu paramagnétiques sont cependant considérés comme des *biradicaloïdes*, c'est-à-dire comme des composés capables d'exister partiellement sous forme diradicalique dans une proportion variable suivant la température, du fait de la faible valeur de l'énergie de transition nécessaire au passage de l'état fondamental paraquinonide à l'état activé diradicalique ⁽²⁾. Quant aux dérivés ortho, tels que (III), qui seuls sont, de par leur structure de diènes conjugués, aptes à former des peroxydes cycliques, ils ne sont pas connus, probablement par suite d'une trop grande instabilité, ainsi qu'en témoignent par exemple les résultats des essais de préparation du tétraphényl orthoxylylène (III) ⁽³⁾.



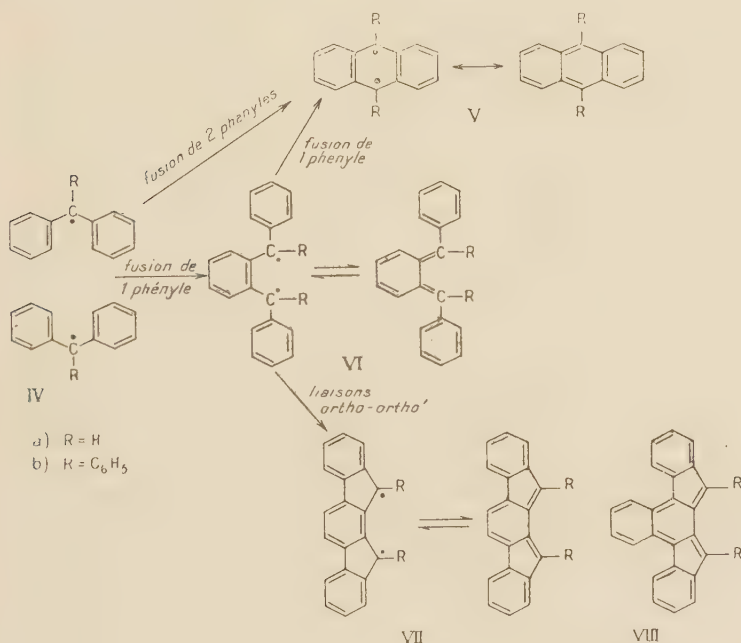
On a pensé que certains composés dérivant des orthoquinodiméthanés pourraient être préparés et seraient capables de présenter ce caractère biradicaloïde, tel qu'il est défini plus haut, et par suite seraient aptes à se transformer facilement en une forme diyle pouvant fixer l'oxygène « en pont » pour donner un peroxyde cyclique. Le choix s'est porté sur les hydrocarbures orthoquinonides indénofluoréniques (VIIa et VIIb) qui peuvent être considérés comme dérivant l'un du diphenylquinodiméthane (VIa) et l'autre du tétraphénylquinodiméthane (VIb) par liaisons ortho-ortho' de deux phényles sur le phénylène. Ces cyclisations

⁽²⁾ Voir à ce sujet : B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson et Cie, 1952, 304 et les références citées.

⁽³⁾ G. WITTING et M. LEO, *Ber.*, 1931, **64**, 2395.

supplémentaires laissent la possibilité de prévoir encore des formes diradicaliques, et devraient notamment avoir pour effet d'augmenter la stabilité par accroissement de la résonance.

D'autre part, on peut faire ressortir les analogies structurales existant entre les indénofluorènes (VII) et les anthracènes (V), ces deux types d'hydrocarbures pouvant être eux-mêmes considérés encore comme dérivant respectivement du diphenyl- et du triphénylméthyle (IVa et IVb). Rappelons, en effet, que la structure du mésodiphénylanthracène (Vb) a déjà été envisagée comme provenant de la mise en commun de deux phényles de deux molécules de triphénylméthyle (IVb), conception qui avait permis de prévoir la photooxydabilité de cet anthracène mésodiphénylé (⁴); il va de soi que la formule de l'anthracène lui-même (Va) peut être envisagée d'une manière analogue comme dérivant de celle du diphenylméthyle (IVa). Enfin, si l'on considère que la mise en commun de deux molécules de diphenyl- ou de triphénylméthyle est effectuée par fusion d'un seul phényle, on aboutit respectivement au diphenyl- et au tétraphényl-orthoquinodiméthane (VIa et VIb), desquels on peut passer à l'indénofluorène (VIIa) et au diphenyl-indénofluorène (VIIb) par liaisons ortho-ortho' de deux phényles sur le phénylène, comme on l'a dit ci-dessus.



(⁴) Ch. DUFRAISSE et A. ÉTIENNE, C. R., 1935, 201, 280.

Les recherches ont donc été orientées vers la préparation de l'indéno [2,1-*a*] fluorène (VIIa) (*) et de son dérivé diphenylé en 11.12 (VIIb), et elles ont été étendues au benzologue correspondant : le benzo [c] indéno [2,1-*a*] fluorène (VIIIa) (*), et à son dérivé diphenylé en 13.14 (VIIIb), ces deux derniers corps étant susceptibles de présenter un état diradicalique plus prononcé par suite de l'annellation supplémentaire pouvant avoir une influence marquée sur la résonance de la molécule.

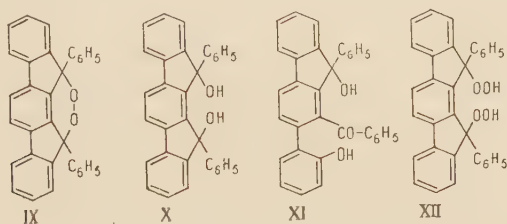
Au cours de ces travaux nous avons été amenés à préparer un certain nombre de dérivés dihydroindéno- et benzoindénofluoréniques, dont nous décrirons les propriétés les plus marquantes. Ces composés, qui peuvent être considérés naturellement comme des bisfluorènes, se rapprochent par leur stabilité et par leurs propriétés des dérivés fluoréniques les plus simples.

La stabilité constatée de ces dérivés dihydroindénofluoréniques rend compte de la difficulté que l'on a rencontrée pour obtenir les corps à structure orthoquinoides correspondants. Ainsi, l'indéno [2,1-*a*] fluorène (VIIa) et son benzologue (VIIIa) n'ont pu être isolés, probablement en raison de leur trop grande réactivité. Un effet stabilisant prévisible est obtenu lorsque les hydrogènes des cycles pentagonaux de ces hydrocarbures sont remplacés par des phényles : le diphenyl-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (VIIb), en particulier, s'est révélé assez stable pour pouvoir être isolé à l'état cristallisé, mais son benzologue (VIIIb), par contre, l'est beaucoup moins et il n'a pu être caractérisé qu'en solution, aussitôt après sa formation.

Quoique le diphenyl-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (VIIb) ne soit pas un biradical vrai, par suite de l'absence de paramagnétisme, il peut être considéré comme un biradicaloïde, car il est autoxydable en solution (benzène, par exemple) à l'obscurité complète, et d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Cette autoxydation qui s'effectue avec absorption d'une seule molécule d'oxygène ne conduit toutefois qu'à un produit non cristallisé, formé probablement par un mélange complexe de peroxydes polymérisés, au lieu du peroxyde cyclique (IX) attendu. Quelques réactions permettent de supposer cependant qu'il y a d'abord formation de ce peroxyde cyclique (IX) qui serait très instable. C'est ainsi que l'autoxydation du diphenylindénofluorène (VIIb), trop rapide pour être inhibée par les antioxygènes en milieu neutre, conduit, avec certains de ces corps, qui réagissent comme donneurs d'hydrogène, au diol correspondant (X) dont la formation s'interprète facilement par transformation du peroxyde cyclique (IX) formé auparavant. D'autre part, si l'autoxydation est effectuée en milieu acide faible (acide acétique), elle fournit le benzoyl-1 ortho-

(*) Voir la nomenclature au début du premier chapitre.

hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène (XI) dont la structure a été déterminée spécialement et qui peut également être considéré comme un produit de transformation du peroxyde (IX).



En vue de confirmer l'instabilité de ce peroxyde (IX), ou tout au moins sa transformation en milieu acide, l'on a appliqué une réaction préconisée par Criegee⁽⁵⁾ pour obtenir certains peroxydes cycliques (action du tétracétate de plomb sur des bishydroperoxydes appropriés) au cas du bishydroperoxyde (XII) préparé par le procédé classique (perhydrol sur le dérivé dibromé correspondant). L'on a, en fait, obtenu la même hydrocétone (XI) que par autoxydation en milieu acide de l'hydrocarbure (VIIIb), ce qui fournit un argument supplémentaire en faveur de la formation transitoire du peroxyde cyclique (IX) dans cette autoxydation.

Quant au diphenyl-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (VIIIb), quoique extrêmement instable, il donne néanmoins un certain nombre de réactions montrant qu'il se comporte vis-à-vis de l'oxygène d'une manière analogue à son benzologue inférieur (VIIb).

En définitive, le but initial de ce travail qui était la recherche de composés diéniques particuliers possédant un caractère biradicaloïde, puis l'obtention par autoxydation non photochimique des peroxydes cycliques correspondants, n'a pu être que partiellement atteint. En effet, des hydrocarbures indénofluoréniques orthoquinoïdes que nous avons choisi de préparer dans ce dessein seuls ont pu être obtenus les dérivés diphenylés (VIIb et VIIIb), dont l'un à l'état cristallisé. Les propriétés de ces hydrocarbures d'un type nouveau permettent de les considérer effectivement comme des biradicaloïdes; en particulier ils se sont révélés autoxydables même en l'absence de lumière. Toutefois il n'a pas été possible d'isoler les peroxydes cycliques tels que (IX) attendus. Nous avons cependant obtenu un certain nombre de résultats d'après lesquels on peut considérer comme très vraisemblable la formation de ces peroxydes cycliques lors de l'autoxydation des composés (VIIb et VIIIb).

(5) R. CRIEGEE, *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, Vol. 8, 61 (voir également réf. 31).

L'ensemble de ce travail a été divisé en deux chapitres :

Chapitre premier. — Indénofluorènes et benzoindénofluorènes.

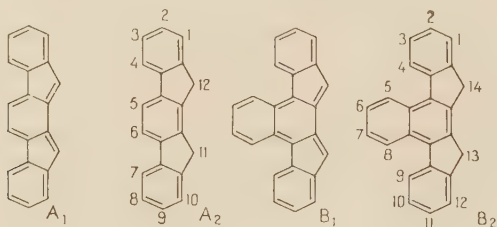
Chapitre II. — Peroxydes indénofluoréniques et benzoindénofluoréniques.

CHAPITRE PREMIER (*)

Indénofluorènes et benzoindénofluorènes.

Pour accéder aux composés indénofluoréniques à structure ortho-quinoides A_1 et B_1 , il a été nécessaire de préparer un certain nombre de dérivés des hydrocarbures dihydrogénés correspondants A_2 et B_2 .

L'on a choisi, pour des raisons de simplicité, le mode de nomenclature des *American Chemical Abstracts* (*).



A_1 : indéno [2,1- a] fluorène.

A_2 : dihydro-11,12 indéno [2,1- a] fluorène.

B_1 : benzo [c] indéno [2,1- a] fluorène.

B_2 : dihydro-13,14 benzo [c] indéno [2,1- a] fluorène.

L'occasion a été fournie de faire certains rapprochements entre les propriétés des divers composés indénofluoréniques et celles des anthracènes et des phénylméthyles, comparaisons qui présentent un certain intérêt en raison des analogies structurales de ces trois catégories de corps que nous avons indiquées précédemment.

L'on constate qu'il existe une différence importante entre les propriétés des anthracènes et celles des indénofluorènes. On sait en effet

(*) La numérotation des formules recommence à chaque chapitre, tandis que la numérotation des références continue.

(*) Règles de Nomenclature, *Am. Chem. Abst.*, 1945, 5884. Voir aussi 1937, 4245 ; 1952, 13177.

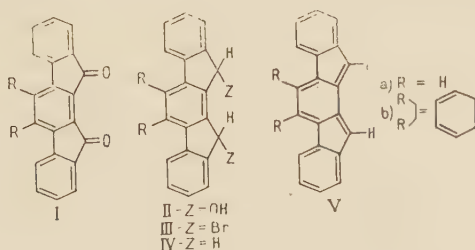
qu'en série anthracénique les formes orthoquinoïdes, c'est-à-dire les formes complètement aromatiques, sont plus stables que les formes mésodihydrogénées; au contraire, dans les séries indénofluoréniques et benzoindénofluoréniques, les formes dihydrogénées en 11.12 et 13.14 sont nettement plus stables que les formes orthoquinoïdes, et présentent, en fait, des propriétés voisines de celles du diphenylméthane et du fluorène, ce dernier pouvant être considéré d'ailleurs, du point de vue structural, comme formé par liaison ortho-ortho' de deux phényles du diphenylméthane.

Cette différence est due au caractère biradicaloïde marqué des hydrocarbures orthoquinoïdes indénofluoréniques, caractère qui est très fortement inhibé, en revanche, chez les anthracènes, par la résonance de tout l'enchaînement aromatique.

Ces considérations générales découlent des propriétés particulières des divers corps préparés dont il va être question maintenant.

Les matières premières utilisées pour préparer les dihydroindénofluorènes sont des dicétone : l'indéno [2,1-a] fluorènedione-11.12 (Ia) ⁽⁷⁾, et la benzo [c] indéno [2,1-a] fluorènedione-13.14 (Ib) ⁽⁸⁾, sur lesquelles nous avons effectué un certain nombre de réactions présentant quelques analogies avec celles que peut subir, en série anthracénique, une autre dicétone : l'antraquinone-9.10.

La réduction de l'indéno [2,1-a] fluorènedione-11.12 (Ia), par l'hydroborure de potassium en solution méthylique, fournit les deux formes stéréochimiques du dihydro-11.12 dihydroxy-11.12 indéno [2,1-a] fluorène (IIa), de points de fusion différents, et qui peuvent être séparées par recristallisation fractionnée; l'indénofluorènediol à bas point de fusion, qui ne se forme qu'en faible quantité, est le plus instable et il se transforme par simple chauffage, à la température de la fusion, en son stéréoisomère. Traités par l'acide bromhydrique en solution acétique, les deux indénofluorènediols (Ia) conduisent à une forme unique du dérivé dibromé : le dibromo-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-a] fluorène (IIIa). Ce dernier composé, réduit par le zinc et



⁽⁷⁾ Ch. WEIZMANN, E. BERGMANN et L. HASKELBERG, *J. Chem. Soc.*, 1939, 391.

⁽⁸⁾ R. WEISS et A. ABELÈS, *Mon.*, 1932, 61, 162.

l'acide acétique, fournit l'hydrocarbure correspondant : le dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (IV*a*) déjà obtenu par W. Deuschel ⁽⁹⁾ par pyrolyse sur zinc de l'indénofluorènedione (I*a*).

Une série de réactions similaires, effectuée à partir de la benzo [*c*] indéno [2,1-*a*] fluorènedione-13.14 (I*b*), permet d'obtenir tout d'abord le diol (II*b*), puis le dérivé dibromé (III*b*), tous les deux sous une seule forme stéréochimique, et enfin l'hydrocarbure : le dihydro-13.14. benzo [*c*] indéno [2,1-*a*] fluorène (IV*b*).

Avant d'aller plus loin, indiquons que la structure dihydroindéno-fluorénique possède un spectre d'absorption ultraviolet typique (fig. 1). Les effets bathochrome et de structure fine produits dans les spectres des composés aromatiques par l'introduction d'un pont méthylène sont bien connus, de sorte que, si l'on considère le dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (IV*a*) comme formé à partir du terphényle par l'introduction de deux ponts méthylènes, on ne peut être étonné de retrouver ces effets particulièrement marqués. Les spectres ont une forme caractéristique qui reste à peu près inchangée pour les divers composés dihydroindénofluoréniques que nous avons préparés. Les substituants hydroxyles sur les carbones pentagonaux de ces hydrocarbures produisent un léger effet bathochrome, de même que les substituants phényles. D'autre part, l'on remarque qu'il existe entre les spectres des divers stéréoisomères une différence appréciable, quoique faible, dans la position des bandes principales, et que l'isomère le plus absorbant est toujours celui qui possède le plus haut point de fusion. Cette dernière constatation pourrait éventuellement être utilisée pour attribuer une configuration spatiale définie à chaque stéréoisomère, lorsque l'une au moins de ces configurations aura été bien établie. Enfin on note un fort déplacement bathochrome lorsque l'on passe du dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (IV*a*) à son benzologue (IV*b*), sans que toutefois l'allure générale du spectre soit beaucoup modifiée, les autres modifications, pour les divers dérivés, restant les mêmes que ci-dessus (comme exemple, voir fig. 1).

Quelques propriétés des diols indéno- et benzoindénofluoréniques (II*a* et II*b*) méritent d'être signalées. Tout d'abord, on retrouve chez ces composés une propriété connue du fluorénol simple, à savoir : l'autoxydation, en milieu alcalin, en fluorénone correspondante. Les diols (II*a* et II*b*), en effet, mis en solution dans la potasse méthylique, s'autoxydent assez lentement à froid, mais très rapidement à chaud, en les indénofluorènediones respectives (I*a* et I*b*) avec des rendements presque quantitatifs. Ces résultats sont en accord avec ceux de A. Etienne et Y. Fellion relatifs à l'autoxydation du fluorénol en milieu alcalin qui se transforme en fluorénone et Na₂O₂ ⁽¹⁰⁾.

⁽⁹⁾ W. DEUSCHEL, *Helv. Chem. Acta*, 1951, **34**, 2403.

⁽¹⁰⁾ A. ÉTIENNE et Y. FELLION, *C. R.*, 1954, **238**, 1429.

Par ailleurs, les indéno- et benzoindénofluorénediols (IIa et IIb) sont assez peu stables à la chaleur. A la fusion ils se transforment presque instantanément en les indénofluorénediones correspondantes, avec toutefois une résinification importante lorsque l'on opère sans aucune protection vis-à-vis de l'air. Sous vide, la formation de résines est très réduite, mais il y a alors dismutation intramoléculaire des deux fonctions alcools de ces fluorénols (IIa et IIb) en une fonction hydrocarbure et une fonction cétone sur la même molécule, ce qui donne lieu

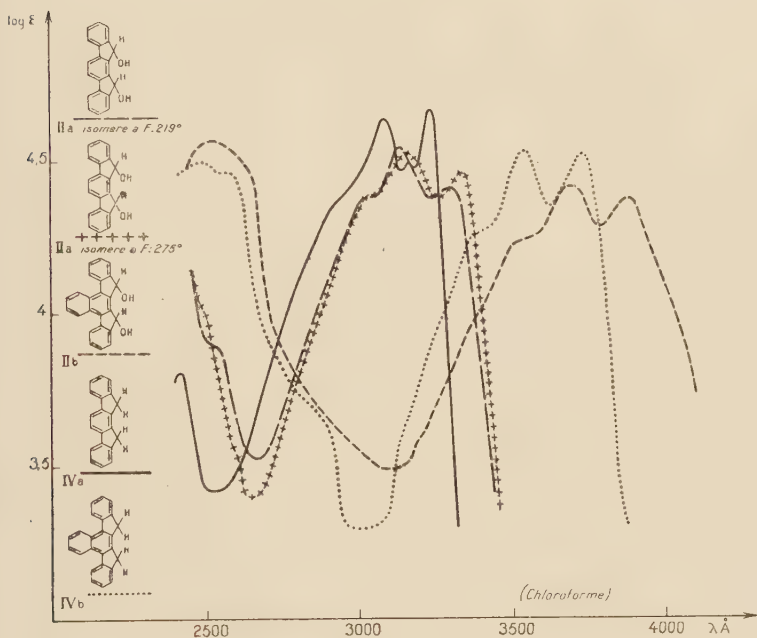
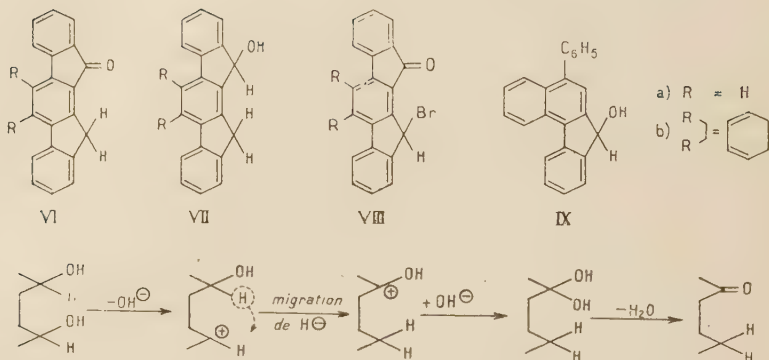


Fig. 1.

à la formation de l'hydro-12 indéno [2,1-a] fluorénone-11 (VIa) et de l'hydro-14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorénone-13 (VIb). Ces composés (VIa et VIb) peuvent être réduits par l'hydroborure de potassium respectivement en l'hydroxy-11 dihydro-11.12, indéno [2,1-a] fluorène (VIIa), et en l'hydroxy-13 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (VIIb). Par ailleurs, traités par la N-bromosuccinimide, ils conduisent, d'une part à la bromo-12 hydro-12 indéno [2,1-a] fluorénone-11 (VIIIa), et d'autre part à la bromo-14 hydro 14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorénone-13 (VIIIb).



Cette réaction de dismutation intramoléculaire peut être rapprochée d'une réaction similaire que nous avons déjà signalée⁽¹¹⁾ dans le cas du phényl-5 hydroxy-7 7H benzo [c] fluorène (IX). Mais avec ce corps l'on a affaire à une dismutation intermoléculaire entre deux molécules puisque la fusion sous vide donne un mélange du fluorène, le phényl-5 7H benzo [c] fluorène et de la fluorénone, la phényl-5 7H benzo [c] fluorénone-7. Un rapprochement est encore à faire avec le cas du benzhydrol, capable de se transformer par chauffage en un mélange de benzophénone de diphenylméthane et de tétraphényléthane, réaction expliquée par Nef⁽¹²⁾ par la formation intermédiaire de diphenylméthylène. Il nous semble plus simple, tout au moins dans notre cas, de considérer la dismutation des indénofluorénédiols, par chauffage, comme un cas particulier de réarrangement du type pinacolique, c'est-à-dire comme une déshydratation accompagnée de la migration d'un hydrogène (voir schéma indiqué ci-dessus).

Une autre propriété connue des fluorènes simples, et spécialement des halogénofluorènes, est de conduire par déshalogénéation à des formes radicaliques transitoires réactives se stabilisant immédiatement par doublement en des composés ne présentant plus de caractère radicalique si ce n'est dans le cas du diphenyl-9.9' bifluorényle-9 9'. En vue d'obtenir l'indéno [2.1-a] fluorène (Va) et son benzologue (Vb) nous avons essayé d'effectuer une déshalogénéation par un métal actif des dérivés dibromés indénofluoréniques (IIIa et IIIb). Or les dérivés dibromés (IIIa et IIIb) traités par du cuivre très réactif [obtenu par la méthode de J. Piccard⁽¹³⁾], en solution benzénique à l'abri de l'air, ne

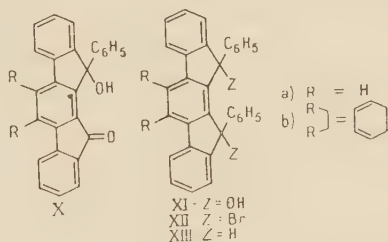
(11) A. ÉTIENNE et A. LE BERRE, *C. R.*, 1954, **239**, 176.

(12) J. U. NEF, *Ann.*, 1897, **298**, 233.

(13) J. PICCARD, *Helv. Chem. Acta*, 1921, **5**, 147.

sont transformés, lentement à froid et plus rapidement à chaud, qu'en des produits amorphes incristallisables. L'indéno [2,1-*a*] fluorène (Va) et son benzologue (Vb) semblent donc être des corps trop instables pour pouvoir être isolés. D'après ce qui précède, et compte tenu du fait que l'existence des produits doublés correspondants est fort peu probable (cycle tendu de huit chaînons) la polymérisation constatée peut s'interpréter par la nature biradicaloïde de ces hydrocarbures orthoquinoïdes, comme on l'a déjà indiqué. Cette conception se justifie, puisque des substituants phényles sur les carbones des cycles pentagonaux produisent un effet stabilisant permettant de préparer les dérivés à structure orthoquinoïde correspondants, ainsi qu'on va le voir ci-dessous.

Pour préparer les dérivés diphenylés correspondants aux composés dihydroindéno- et benzoindénofluoréniques simples dont il vient d'être question on a utilisé comme matière première les dicétones (Ia et Ib) déjà employées auparavant. La phénylation par le bromure de phényl magnésium de l'indéno [2,1-*a*] fluorènedione-11.12 (Ia) conduit normalement aux deux formes stéréochimiques du diphenyl-11.12 dihydroxy-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (XIa), de points de fusion différents, accompagnées d'une faible quantité du produit monophénylé correspondant (Xa) ; ces trois composés, dans le mélange desquels prédomine surtout le diol à bas point de fusion, ne sont aisément séparables que par chromatographie sur alumine. On remarque que la phényl-12 hydroxy-12 hydro-12 indéno [2,1-*a*] fluorènone-11 (Xa), traitée à nouveau par le bromure de phénylmagnésium, fournit en majeure partie l'indénofluorènediol (XIa) à bas point de fusion.



Les diphenylindénofluorènediols (XIa) sont stables à la chaleur, et sublimables sans altération ; ils ne donnent donc pas lieu à la réaction de dismutation observée dans le cas des dérivés non phénylés correspondants (IIa), tout au moins dans des conditions similaires. Ils possèdent, toutefois une autre propriété intéressante, celle d'être réduits, comme les quinols mésodiphénylanthracéniques, par l'iodure de potassium en solution acétique, mais alors que, avec les quinols anthracéniques, cette réaction conduit aux dérivés à forme orthoquinoïde ou

aromatique correspondants (les mésodiphénylanthracènes), dans le cas présent, l'on obtient, non pas le dérivé orthoquinoïde peu stable (XVIIIa), mais les deux stéréoisomères du diphényl-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-a] fluorène (XIIIa).

L'action de HBr-acétique sur l'un ou l'autre des indénofluorénédiols (XIa) conduit à une seule forme stéréochimique du dérivé dibromé, le diphényl-11.12 dibromo-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-a] fluorène (XIIa). Ce corps est stable à l'état cristallisé ainsi qu'en solution, du moins à la température ambiante. Il s'hydrolyse cependant par simple ébullition dans une solution aqueuse de dioxane pour redonner le mélange des indénofluorénédiols (XIa) (où prédomine cette fois l'isomère à haut point de fusion). Par réduction, au moyen du zinc et de l'acide acétique, il fournit l'isomère à haut point de fusion du dihydroindénofluorène (XIIIa) et une quantité très notable du diacétate correspondant, apparemment peu sensible à la réduction.

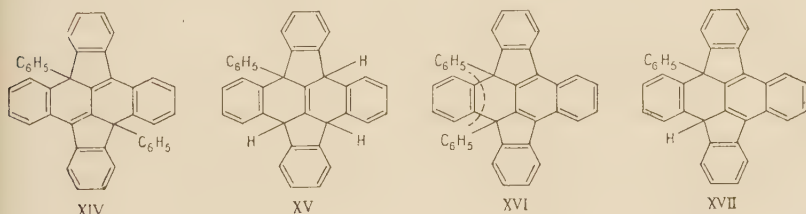
Les benzologues des composés précédents sont obtenus par des réactions similaires, à partir de la benzo [c] indéno [2,1-a] fluorénedione-13.14 (Ib). Ainsi, par phénylation de cette difluorénone, on obtient les deux stéréoisomères du diphényl-13.14 dihydroxy-13.14 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (XIb), accompagnés, comme précédemment, du produit de monophénylation (Xb). Ces diols (XIb) traités par HBr-acétique, conduisent à un seul isomère pour le dérivé dibromé : le diphényl-13.14 dibromo-13.14 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (XIIb). L'hydrolyse de ce dernier ne conduit cette fois qu'au benzoindénofluorénédiol (XIb) à haut point de fusion et sa réduction par le zinc et l'acide acétique fournit les deux stéréoisomères du diphényl-13.14 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (XIIIb), séparables par chromatographie. Ces deux dihydrobenzoindénofluorènes (XIIIb) sont obtenus encore plus directement par réduction, au moyen de l'iodure de potassium-acétique, des benzoindénofluorénédiols (XIb).

Au sujet de ces diphényldihydrobenzoindénofluorènes (XIIIb) il est intéressant de signaler que l'un d'entre eux, l'isomère à bas point de fusion, a été identifié avec l'un des composés obtenus par M. Badoche ⁽¹⁴⁾ en traitant le déhydrorubrène par le sodium dans l'éther anhydre. Ce composé (C₃₆H₂₄), appelé hydrocarbure D, qui se forme en prépondérance dans cette réaction, avait été considéré, avec réserves d'ailleurs, comme ayant la structure (XV) résultant du départ d'un phényle et de la fixation de trois hydrogènes sur la molécule de déhydrorubrène qui était représentée à l'époque par la formule (XIV). La formule du déhydrorubrène ayant été ultérieurement rectifiée ⁽¹⁵⁾ et ce corps

⁽¹⁴⁾ M. BADOCHÉ, *Ann. Chim.*, 1933, 20, 281.

⁽¹⁵⁾ Ch. DUFRASSE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], 3, 1870.

étant à l'heure actuelle regardé comme le diphenyl-9.10 diphenylène-9.12.10.11 dihydro-9.10 naphtacène (XVI), on aurait pu considérer l'hydrocarbure D comme étant le phényl-9 diphenylène 9.12.10.11 dihydro-9.10 naphtacène (XVII) ($C_{36}H_{22}$) en se basant sur l'analogie de son spectre d'absorption ultra-violet avec celui du déhydrorubrène (XVI). On pouvait alors se demander si le composé que l'on croyait être l'isomère à bas point de fusion du diphenyl-13.14 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène, n'avait pas en fait la structure dihydronaphtacénique (XVI), dont la formation, par cyclisation sur l'un des phényles, ne pouvait être exclue *a priori* lors de la réduction du benzoindénofluorénediol (XIb) ou du dérivé dibromé (XIIb). Or, le phényl-9 diphenylène-9.12.10.11 dihydro-9.10 naphtacène (XVII) authentique a été récemment obtenu par J. Perronnet ⁽¹⁶⁾, et ce composé ne pouvant exister que sous une seule forme stéréochimique, il n'y avait plus aucune ambiguïté sur l'identité du diphenyldihydrobenzoindénofluorène à bas point de fusion (XIIIb), qui est bien aussi l'hydrocarbure D obtenu autrefois à partir du déhydrorubrène par M. Badoche. Signalons enfin que les spectres d'absorption ultra-violet du diphenyldihydrobenzoindénofluorène et du phényl-9 diphenylène-9.12.10.11 dihydro-9.10 naphtacène sont pratiquement identiques, ce qui n'a rien de surprenant pour des structures spatiales aussi voisines.

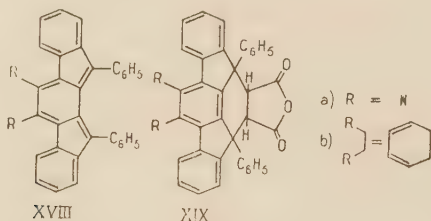


Cette transformation par le sodium de la structure dihydronaphtacénique (XVI) en la structure dihydrobenzoindénofluorénique (XIIIb), avec rupture de deux liaisons carbone-carbone et départ d'un benzo (directement ou non), implique une fragilité inhabituelle de ces liaisons dans le déhydrorubrène (XVI). Cette fragilité pourrait résulter de la tendance à la formation intermédiaire, à partir de ce dernier, de la structure orthoquinoïde diphenylbenzoindénofluorénique (XVIIIb), ou tout au moins de sa forme diradicalique, se transformant ensuite facilement en la forme dihydrogénée (XIIIb) stable.

L'instabilité relative des composés indénofluoréniques à structure orthoquinoïde par rapport aux dihydrures correspondants, n'empêche pas toutefois leur isolement, notamment dans le cas du diphenyl-11.12

(16) J. PERRONNET, C. R., 1955, **241**, 1474.

indéno [2,1-*a*] fluorène (XVIIIa). Cet hydrocarbure peut, en effet, être préparé avec de bons rendements à partir du dérivé dibromé (XIIa) si l'on a soin d'opérer à l'abri de l'air et d'avoir recours à un agent de déshalogénéation suffisamment réactif, tel que le cuivre préparé dans les conditions que nous avons indiquées précédemment ⁽¹³⁾. La réaction, quoique se produisant à la température ambiante, est effectuée de préférence à l'ébullition d'une solution benzénique. Les cristaux violet-noir obtenus, recristallisés dans le benzène ou l'acétate d'éthyle, en atmosphère inerte, ne présentent aucun paramagnétisme, ce qui conduit à assigner au diphenylindénofluorène la structure purement orthoquinoidé (XVIIIa), du moins dans son état fondamental.



Le diphenylindénofluorène (XVIIIa) est stable à l'air à l'état cristallisé, ainsi qu'en solution à l'abri de l'air. Sous vide, il ne paraît pas s'altérer, même par irradiation prolongée à la lumière solaire dans des solvants tels que l'éther, le benzène ou l'alcool ; la formation photochimique d'un dimère semble donc exclue. Il donne un certain nombre de réactions caractéristiques : le brome se fixe à froid en redonnant le dibromoindénofluorène (XIIa) ; l'anhydride maléique se condense pour donner un adduct incolore (XIXa) ; le zinc et l'acide acétique le réduisent en un mélange des deux diphenyldihydroindénofluorènes (XIIIa), tandis que l'hydroborure de potassium (en solution éthanol-tétrahydrofuran) fournit uniquement l'isomère à bas point de fusion.

Cette réaction avec l'hydroborure de potassium indique bien la réactivité particulière du système orthoquinoidé, car l'on sait que ce réactif, agent d'hydrogénation du même type mais plus doux que l'hydrure de lithium et d'aluminium, ne réduit les doubles liaisons que dans quelques cas très particuliers ⁽¹⁷⁾, l'hydrure de lithium et d'aluminium étant lui capable de réduire les doubles liaisons activées, et en particulier celle des hydrocarbures à structure non alternante du type fulvénique ⁽¹⁸⁾. Remarquons à ce propos que le diphenylindénofluo-

⁽¹⁷⁾ N. G. GAYLORD, *Reduction with complex metal hydrides*, Interscience Publishers, 1956, 965.

⁽¹⁸⁾ *Ibid.*, 950.

rène (XVIIIa) peut être également considéré comme un hydrocarbure à structure non alternante ⁽¹⁹⁾ et possédant par suite un caractère polaire marqué.

Le benzologue de l'hydrocarbure précédent (XVIIIa) : le diphényl-13 14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (XVIIIb), est beaucoup moins stable. En effet, il se forme facilement lorsqu'on traite comme ci-dessus, par un métal tel que le cuivre, le dérivé dibromé correspondant (XIIb), en solution dans l'éther ou le benzène, mais l'intense coloration verte qui se développe instantanément disparaît assez rapidement, même en l'absence d'air, pour faire place à une teinte jaune rougeâtre, et il n'est pas possible d'isoler de produit cristallisé. La formation de ce diphénylbenzoindénofluorène (XVIIIb) est cependant mise en évidence par l'intense coloration passagère observée, et par la condensation du produit au moment de sa formation, avec une molécule d'anhydride maléique, en l'adduct (XIXb). Cet hydrocarbure (XVIIIb) se révèle donc être un produit extrêmement instable, ce qui n'a rien de surprenant étant donné l'accumulation des doubles liaisons orthoquinoïdes dans la molécule.

Partie expérimentale.

I. — Dérivés de l'indéno [2,1-a] fluorène.

INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNEDIONE-11.12 (Ia). — Ce composé a été préparé précédemment ⁽⁷⁾ par ébullition de l'acide phényl-2 fluorénone-9 carboxylique-1 dans une solution de SOCl_2 dans CCl_4 ; $F_{\text{lit}} = 298^\circ$. Il vaut mieux faire la réaction en deux temps et transformer le chlorure de l'acide carboxylique, formé avec SOCl_2 seul, en fluorènedione par simple chauffage à sec.

On porte à l'ébullition pendant 45 minutes une solution de 10 g d'acide $F_{\text{inst}} = 198^\circ\text{--}199^\circ$ dans 50 cm³ de chlorure de thionyle (fraîchement redistillé); vers la fin de l'opération on distille la majeure partie du SOCl_2 à la pression ordinaire puis sous vide. Le chlorure brut obtenu est chauffé de 150° jusqu'à 250° pendant environ 15 minutes. A 200° environ le produit fond en bouillonnant, avec dégagement de HCl, puis se prend en une masse orangé brunâtre. La difluorénone brute est dissoute à l'ébullition dans 1 200 cm³ environ de xylène; cette solution, filtrée à chaud, pour séparer une faible quantité d'un produit noirâtre peu soluble, laisse déposer par refroidissement de belles

⁽¹⁹⁾ Voir à ce sujet : B. PULMAN et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson et C^{ie}, 1952, 393.

aiguilles orangées, $F_{\text{inst}} = 300^{\circ}\text{--}301^{\circ}$; quantité obtenue 8 à 8,5 g (85 à 90 p. 100). L'indénofluorènedione peut également se recristalliser dans le nitrobenzène.

Spectre (*): λ_m ($\log \varepsilon$): 2 575 (4,54); 2 940 (4,57); 3 750 (3,71); 3 920 (3,70); 4 400-4 500 (2,68). Concentrations (mg/l CHCl_3): 12 (2 400-3 200); 24 (3 200-3 500); 59 (3 500-5 000).

CHLORURE DE L'ACIDE PHÉNYL-2 FLUORÈNONE-9 CARBOXYLIQUE-1 : $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$. — Le chlorure brut, obtenu comme indiqué ci-dessus, est recristallisé dans le benzène anhydre. Prismes plats rectangulaires jaunes, $F_{\text{inst}} = 192^{\circ}\text{--}194^{\circ}$; Rdt: 80 p. 100.

Anal.: Calc. p. 100: C, 75,35; H, 3,48; Cl, 11,12. — Tr.: C, 75,3; H, 3,5; Cl, 11,2.

DIHYDROXY-11.12 DIHYDRO-11.12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE : $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (IIa). — On traite 1 g de l'indénofluorènedione (Ia) (rigoureusement pure) en suspension dans 25 cm³ de méthanol par 0,5 g d'hydroborure de potassium; la dicétone se dissout rapidement en même temps que précipitent de petits feuillets prismatiques incolores. Au bout de 30 minutes la réaction est terminée; on ajoute alors 2 cm³ d'acide acétique pour détruire l'excès de BH_4K , puis filtre le précipité qui est lavé par quelques cm³ de méthanol. Ce précipité est formé principalement par l'isomère à haut point de fusion, tandis que la solution méthylique contient l'isomère à bas point de fusion.

a) *Isomère à haut point de fusion*. — Il s'obtient par recristallisations dans l'éthanol du produit séparé ci-dessus: bâtonnets prismatiques incolores, $F_{\text{inst}} = 274^{\circ}\text{--}275^{\circ}$. Quantité obtenue 0,65 g, Rdt 60 p. 100.

Ce composé est solvaté avec environ 1/2 mol. d'éthanol qui ne s'élimine que difficilement par chauffage sous bon vide à 150°.

Anal.: Calc. p. 100: C, 83,89; H, 4,92; Hm, 0,70. — Tr.: C, 83,9; H, 4,9; Hm, 0,68.

Spectre: λ_m ($\log \varepsilon$): 3 160 (4,54); 3 330 (4,47). Concentration: (mg/l CHCl_3): 9,1.

b) *Isomère à bas point de fusion*. — La solution méthylique de réaction, après séparation de l'isomère à haut point de fusion, est versée dans l'eau; le précipité est recristallisé dans le méthanol. F_{inst} (désolvaté à 100°/0,5 mm Hg) = 218°-219°, quantité obtenue 0,16 g, Rdt 16 p. 100.

Ce composé, chauffé sous vide à 220° pendant quelques minutes, se transforme en son isomère à $F_{\text{inst}} = 275^{\circ}$.

(*) Tous les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur Cary, sur des solutions chloroformiques. Pour chaque composé, les positions des bandes principales sont indiquées par le $\log \varepsilon$ et la longueur d'onde en Å des maxima.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,89; H, 4,92; Hm, 0,70. — Tr. : C, 84,0; H, 4,8; Hm, 0,73.

Spectre : λ_m ($\log \varepsilon$) : 3 140 (4,55); 3 305 (4,41). Concentration (mg/l CHCl_3) : 9,3.

Transformation des indénofluorènediols (IIa) en indénofluorènedione (Ia). — a) *Fusion à l'air*. — Après prise des points de fusion sur le bloc Maquenne de ces indénofluorènediols (IIa) on constate, au bout de quelques minutes, une resolidification et la formation d'aiguilles orangées d'indénofluorènedione (Ia). La fusion à l'air effectuée sur plus grosse quantité ne produit qu'une faible quantité de cette diénone, du fait d'une très importante résinification.

b) *Autoxydation en milieu alcalin*. — On porte à l'ébullition pendant quelques minutes 25 mg d'indénofluorènediol (IIa) ($F = 275^\circ$ ou $F = 219^\circ$) dans 2 cm³ de potasse méthylique à 5 p. 100. Il apparaît brusquement une coloration rouge foncé qui vire au noir, puis il se produit un précipité volumineux amorphe noirâtre. Par agitation à l'air la coloration noirâtre fait place à une teinte orangée et le précipité se désagrége en fines aiguilles jaune-orangé d'indénofluorènedione (Ia), $F_{\text{inst}} = 300^\circ\text{--}301^\circ$, quantité obtenue 22 mg, Rdt 90 p. 100.

DIBROMO-11.12 DIHYDRO-11.12 INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE : $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ (IIIa). — On porte à l'ébullition pendant 10 minutes 0,1 g d'indénofluorènediol (IIa) ($F = 275^\circ$ ou $F = 219^\circ$) dans 10 cm³ d'une solution acétique à 10 p. 100 d'acide bromhydrique. Par refroidissement des aiguilles jaune pâle précipitent; on les lave par une petite quantité d'acide acétique, puis à l'eau. $F_{\text{inst}} = 209^\circ\text{--}210^\circ$, quantité obtenue 0,13 g, Rdt 88 p. 100. Bâtonnets jaune pâle (acétate d'éthyle) $F_{\text{inst}} = 214^\circ\text{--}215^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 58,28; H, 2,93; Br, 38,78. — Tr. : C, 58,2; H, 2,9; Br, 38,3.

Spectre : λ_m ($\log \varepsilon$) : 2 530 (4,46); 3 060 (4,29); 3 230 (4,29). Concentration (mg/l CHCl_3) : 19,5.

Essai de préparation de l'indéno [2,1-a] fluorène (Vb). — Le dibromoindénofluorène (IIIa) traité par du cuivre actif (¹³), en solution benzénique à l'abri de l'air, réagit très lentement à froid : au bout de 24 heures on récupère la majeure partie du produit initial. Après 1 heure d'ébullition le dérivé dibromé (IIIa) a totalement disparu, mais le produit obtenu se présente sous la forme d'une résine amorphe incristallisable.

La coloration jaune initiale de la solution varie peu au cours de la réaction; à aucun moment il n'apparaît de coloration plus profonde.

La réaction effectuée en présence d'anhydride maléique ne donne pas de produit d'addition mais également une résine incristallisable.

DIHYDRO-11.12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE : $C_{20}H_{14}$ (IVa). — Il a déjà été obtenu par pyrolyse sur zinc de l'indénofluorènedione (Ia) ⁽⁹⁾. $F_{lit} = 286^{\circ}5-287^{\circ}5$.

On fait réagir 0,1 g de dibromoindénofluorène (IIIa) avec 0,2 g de zinc en poudre dans 10 cm³ d'acide acétique, pendant 24 heures à la température ambiante. La solution est filtrée, et le zinc est lavé plusieurs fois avec du benzène chaud. Ces solutions réunies sont lavées à l'eau et séchées sur SO_4Na_2 . Après évaporation du benzène, le produit brut est lavé par une petite quantité d'éther, puis recristallisé dans le xylène. Bâtonnets incolores, $F_{int} = 288^{\circ}-288^{\circ}5$, quantité obtenue 16 mg, Rdt 26 p. 100.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 3 090 (4,65); 3 240 (4,68). Concentration (mg/l $CHCl_3$) : 9,4.

HYDRO-12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÉNONE-11 : $C_{20}H_{12}O$ (VIa). — Un tube scellé sous vide contenant 0,1 g d'indénofluorènediol (IIa) est immergé complètement dans un bain à 275° pendant 10 minutes. L'huile orangée formée se prend en masse par refroidissement. L'eau produite dans la réaction est éliminée sous vide ou en exsiccateur, et le produit brut est recristallisé dans l'acétate d'éthyle. Aiguilles ou bâtonnets orangés, $F_{inst} = 215^{\circ}$. Quantité obtenue 75 à 80 mg, Rdt 80 à 85 p. 100. On peut isoler dans la solution de cristallisation quelques cristaux d'hydroxy-11 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (VIIa).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 89,52; H, 4,51; Hm, 0. — Tr. : C, 89,8; H, 4,70; Hm, 0 (à froid et à chaud).

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 880 (4,84); 4 400 (3,32). Concentration (mg/l $CHCl_3$) : 7,7 (2 400-3 200); 30,8 (3 200-5 000).

HYDROXY-11 DIHYDRO-11.12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE : $C_{20}H_{14}O$ (VIIa). — On traite une suspension de 50 mg de l'hydroindénofluorénone (VIa) dans 2 cm³ de méthanol par 25 mg d'hydroborure de potassium, pendant environ 30 minutes à la température ambiante. Les aiguilles orangées sont rapidement remplacées par des bâtonnets incolores que l'on précipite complètement par addition d'eau. Parallélipèdes incolores (éthanol), $F_{inst} = 223^{\circ}-225^{\circ}$ avec resolidification et nouvelle fusion à 232°-233°. Quantité obtenue 60 mg, Rdt 80 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 88,86; H, 5,22; Hm, 0,37. — Tr. : C, 88,4; H, 5,1; Hm, 0,33 (à froid) 0,38 (à chaud).

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 550 (4,06); 3 115 (4,54). Concentration (mg/l $CHCl_3$) : 10,3.

BROMO-12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÉNONE-11 : $C_{20}H_{11}OBr$ (VIIIa). — On porte à l'ébullition pendant 3 heures un mélange de 50 mg de l'hydro-indénofluorénone (VIa) et de 34 mg de N-bromosuccinimide dans 5 cm³ de tétrachlorure de carbone. Le produit brut est recristallisé directement dans le benzène. Feuilletts prismatiques orangés, $F_{inst} = 243^{\circ}-244^{\circ}$, quantité obtenue 52 mg, Rdt 80 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 69,18 ; H, 3,19 ; Br, 23,01. — Tr. : C, 69,4 ; H, 3,0 ; Br, 22,9.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2600 (4,48) ; 2940 (4,56) ; 4400 (3,13). Concentrations (mg/l $CHCl_3$) : 8,4 (2400-3200) ; 42 (3200-5000).

DIPHÉNYL-11.12 DIHYDROXY-11.12 DIHYDRO-11-12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE : $C_{32}H_{22}O_2$ (XIa). — A une suspension de 5 g de l'indénofluorènedione (Ia) dans 500 cm³ de benzène anhydre on ajoute une solution de 7,5 g de bromure de phénylmagnésium (4 moles) dans environ 100 cm³ d'éther (afin d'éviter la formation de phénol pouvant gêner la chromatographie ultérieure, il est préférable d'opérer sous azote, tant pour la préparation du magnésien que pour la réaction elle-même), et l'on abandonne 3 heures à la température ambiante. La liqueur, vert foncé, est ensuite versée sur glace pilée en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. La solution benzénique jaunâtre est lavée par HCl 10 p. 100, puis à l'eau. Après élimination du benzène le produit brut est dissous dans le minimum de trichloréthylène et chromatographié sur alumine. L'élution est faite d'abord au cyclohexane, puis au benzène. La première fraction (trichloréthylène-cyclohexane), incolore, contient l'indénofluorènediol à bas point de fusion ; la seconde (benzène), jaune, contient le produit de monophénylation ; la troisième (benzène), incolore, est constituée par l'indénofluorènediol à haut point de fusion.

a) *Isomère à bas point de fusion.* — Bâtonnets incolores (éthanol) $F_{inst} = 224^{\circ}$, quantité obtenue 5,45 g, Rdt 70 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,64 ; H, 5,05 ; Hm, 0,46. — Tr. : C, 87,7 ; H, 5,1 ; Hm, 0,47.

Spectre : λ_m (log) : 3200 (4,56) ; 3380 (4,50). Concentration (mg/ $CHCl_3$) : 15,6.

b) *Isomère à haut point de fusion.* — Bâtonnets prismatiques incolores (benzène), solvatés avec 1 mol. de solvant. F_{inst} (désolvaté à 100°/0,5 mm Hg) = 276°, quantité obtenue 0,04 g, Rdt 0,5 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,64 ; H, 5,05 ; Hm, 0,46. — Tr. : C, 87,6 ; H, 5,14 ; Hm, 0,46.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 3230 (4,50) ; 3405 (4,46). Concentration (mg/l $CHCl_3$) : 20,5.

PHÉNY-12 HYDROXY-12 HYDRO-12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÉNONE-11 : $C_{26}H_{16}O_2$ (Xa). — Bâtonnets jaune orangé (benzène), solvatés avec 1/2 mol. de solvant, F_{inst} (désolvaté à 100°/0,5 mm Hg) = 227°-228°, quantité obtenue 0,11 g, Rdt 1,8 p. 100.

Ce composé, traité à nouveau par le bromure de phénylmagnésium, fournit un produit $F = 220^\circ$ ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec l'indénofluorènediol (XIa) à bas point de fusion.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,56; H, 4,47; Hm, 0,28. — Tr. C, 86,5; H, 4,4; Hm, 0,3.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2530 (4,50); 2980 (4,62); 4500 (3,25). Concentration (mg/l $CHCl_3$) : 11,7 (2 400-3 200); 46,8 (3 200-5 000).

DIPHÉNYL-11.12 DIACÉTOXY-11.12 DIHYDRO-11.12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE : $C_{36}H_{26}O_4$. — On traite 25 mg du diphenylindénofluorènediol (XIa) ($F = 224^\circ$) par 0,25 cm³ d'anhydride acétique, en présence d'une trace de chlorure de zinc, pendant 1 heure à la température ambiante. Il se forme un précipité de petits cristaux prismatiques incolores qui est filtré et lavé par une petite quantité d'acide acétique, Prismes incolores (acide acétique), $F_{inst} = 309^\circ-310^\circ$, quantité obtenue 15 mg, Rdt 50 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 82,73; H, 5,01. — Tr. : C, 82,2; H, 4,9.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 3 205 (4,58); 3 385 (4,52). Concentration (mg/l $CHCl_3$) : 17,3.

DIPHÉNYL-11.12 DIBROMO-11.12 DIHYDRO-11.12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE : $C_{32}H_{20}Br_2$ (XIIf). — On porte à l'ébullition sous agitation, pendant 10 minutes, 1 g du diphenylindénofluorènediol (XIa) ($F = 224^\circ$) (l'isomère $F = 276^\circ$ conduit dans les mêmes conditions au même dérivé dibromé), dans 25 cm³ d'une solution acétique bromhydrique à 10 p. 100. Les prismes jaunes qui se déposent sont lavés par une petite quantité d'acide acétique, puis à l'eau. $F_{inst} 260^\circ-262^\circ$, quantité obtenue 1,18 g, Rdt 90 p. 100. Ce produit brut est dissous à chaud dans le minimum de chloroforme, puis précipité par une quantité double d'éther. Losanges jaunes, $F_{inst} = 263^\circ-266^\circ$ (décomposition), quantité obtenue 1 g, Rdt 78 p. 100.

La solution acétique de réaction contient un mélange du dérivé dibromé et des deux diols (XIa) isomères.

Ce dérivé dibromé, très stable en solution à la température ambiante, commence à s'altérer à la température d'ébullition du benzène (coloration rougeâtre violacé).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,10; H, 3,57; Br, 28,33. — Tr. : C, 68,1; H, 3,7; Br, 27,9.

Spectre : λ_m ($\log \varepsilon$) : 2 640 (4,49) ; 3 300 (4,25). Concentrations (mg/l CHCl_3) : 18,1 (2 400-2 800) ; 36,2 (2 800-3 800).

Hydrolyse du diphényldibromoindénofluorène. — On dissout en tiédissant 0,1 g du dérivé dibromé (XIIa) dans 5 cm³ de dioxane et l'on ajoute ensuite 5 cm³ d'eau. La suspension jaunâtre est alors portée à l'ébullition pendant 1 heure. Dans la solution devenue parfaitement limpide et incolore il se forme des cristaux incolores que l'on précipite complètement en fin d'opération en ajoutant 5 cm³ d'eau. Le produit brut est un mélange des deux isomères du diphénylindénofluoréniol (XIa) que l'on sépare par recristallisation fractionnée dans l'éthanol. Isomère à haut point de fusion (le moins soluble), quantité obtenue 52 mg, Rdt 67 p. 100, $F = 275^\circ$ (pur : 276°) : isomère à bas point de fusion, quantité obtenue 19 mg, Rdt 24 p. 100, $F = 217^\circ$ - 219° (pur : 224°).

DIPHÉNYL-11.12 DIHYDRO-11.12 INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE : $\text{C}_{32}\text{H}_{22}$ (XIIIa). 1) *A partir du diphénylindénofluoréniol (XIa).* — On porte à l'ébullition pendant 3 heures un mélange de 0,25 g du diol (XIa) ($F = 224^\circ$), de 0,25 g d'iodure de potassium et de 0,3 g d'hypophosphite de sodium dans 25 cm³ d'acide acétique. La solution est versée dans une solution aqueuse de thiosulfate de sodium. Le précipité est dissous dans le benzène et la solution est lavée à l'eau. L'extrait benzénique brut est un mélange des deux hydrocarbures stéréoisomères que l'on sépare par recristallisation fractionnée dans l'acide acétique.

a) *Isomère à haut point de fusion* (le moins soluble). — Aiguilles incolores, $F = 324^\circ$ - 326° , quantité obtenue 25 mg, Rdt 11 p. 100. Aiguilles incolores (benzène), $F_{\text{inst}} = 328^\circ$ - 330° .

Anal. : Calc. p. 100 : C, 94,54 ; H, 5,45. — Tr. : C, 94,5 ; H, 5,5.

Spectre : λ_m ($\log \varepsilon$) : 3 155 (4,60) ; 3 310 (4,64). Concentration (mg/l CHCl_3) : 9,3.

b) *Isomère à bas point de fusion.* — Prismes incolores, $F_{\text{inst}} = 262^\circ$ - 263° , quantité obtenue 0,16 g, Rdt 69 p. 100. Prismes (benzène), solvatés avec 1 mol. de solvant, F_{inst} (désolvaté à 100° — 0,5 mm Hg) 266° .

Anal. : Calc. p. 100 : C, 94,54 ; H, 5,45. — Tr. : C, 94,5, H, 5,7.

Spectre : λ_m ($\log \varepsilon$) : 3 120 (4,64) ; 3 270 (4,68). Concentration (mg/l CHCl_3) : 9,6.

2) *A partir du dibromodiphénylindénofluorène (XIIa).* — On traite 0,25 g du dérivé dibromé (XIIa) par 0,5 g de zinc en poudre dans 25 cm³ d'acide acétique, à l'ébullition pendant 10 minutes.

Le produit brut, débarrassé des résines par lavage au cyclohexane, est un mélange de l'isomère à haut point de fusion et du diacétate correspondant que l'on sépare par recristallisation fractionnée dans l'acide

acétique. On obtient d'abord le diphenyldihydroindénofluorène (le moins soluble), $F_{\text{inst}} = 318^{\circ}\text{--}319^{\circ}$ ($F_{\text{pur}} = 328^{\circ}\text{--}330^{\circ}$), quantité obtenue 27 mg, Rdt 15 p. 100, puis le diphenyldiacétyldihydroindénofluorène, $F_{\text{inst}} = 309^{\circ}\text{--}310^{\circ}$, quantité obtenue 0,1 g, Rdt 43 p. 100, ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec le produit préparé par acétylation du diol.

DIPHÉNYL-11.12 INDÉNO [2,1- α] FLUORÈNE : $\text{C}_{32}\text{H}_{20}$ (XVIIIa). — On traite 1 g du dérivé dibromé (XIIa) dissous dans 50 cm³ de benzène par 0,5 g de cuivre actif [préparé selon la méthode de J. Piccard⁽¹³⁾], en réduisant du sulfate de cuivre par le chlorure chromeux, et conservé nécessairement en tube scellé sous vide], sous atmosphère d'azote (ou de CO_2), pendant 30 minutes à l'ébullition, sous vive agitation. La solution violet-noir est ensuite refroidie dans un bain d'eau froide.

Pour la purification il est commode d'utiliser une grande cloche de verre renversée, ou tout autre récipient de grandeur convenable, que l'on remplit de gaz carbonique. Dans cette cloche la solution benzénique ci-dessus est filtrée, et le cuivre lavé plusieurs fois au benzène. On concentre à l'ébullition, sous courant d'azote (ou de CO_2), à environ 10 cm³, puis le restant du benzène est chassé complètement sous vide. On recristallise le produit brut ainsi obtenu par dissolution dans 50 cm³ d'acétate d'éthyle bouillant, en atmosphère d'azote (ou de CO_2), puis concentration à environ 20 cm³. Après refroidissement lent, la solution de cristallisation est décantée doucement (dans la cloche à CO_2), et les cristaux sont lavés par quelques cm³ d'acétate d'éthyle, puis à l'éther, et sont séchés immédiatement sous vide.

L'on obtient ainsi de beaux cristaux violet-noir, brillants, se présentant sous la forme de feuillets ou de prismes allongés, quelquefois en belles tablettes. $F_{\text{inst}} = 249^{\circ}\text{--}251^{\circ}$, quantité obtenue 0,4 à 0,5 g, Rdt 55 à 70 p. 100.

Par concentration de la solution précédente, dans les mêmes conditions, à environ 5 cm³, on obtient un second jet : $F_{\text{inst}} = 247^{\circ}\text{--}250^{\circ}$, quantité obtenue 0,07 à 0,11 g, Rdt 10 à 15 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 95,02 ; H, 4,98. — Tr. : C, 95,0 ; H, 5,1.

Spectre : λ_m (log ε) : 2 870 (4,62) ; 5 560 (4,03). Concentrations (mg/l CHCl_3) : 15,3 (2 400-3 500) ; 30,6 (3 500-7 000).

Ce composé est stable à l'air à l'état cristallisé pendant plusieurs semaines. En solution il s'autoxyde rapidement. Sous vide il est stable à la température ambiante dans des solvants tels que l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, etc., ainsi qu'à la température d'ébullition du xylène, mais les solutions acétoniques se décolorent assez rapidement à l'ébullition en fournissant un produit blanc, de fusion peu nette, qui n'a pas été étudié. Il est également stable à la lumière solaire, sous

vide, en solution dans des solvants tels que l'éther, le benzène, l'acétone, l'isopropanol (pas d'altération au bout de plusieurs mois d'exposition). Il n'est pas paramagnétique tant à l'état cristallisé qu'en solution benzénique sous vide (détermination faite par M. J. Uebersfeld, à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, Paris).

Action du brome. — L'hydrocarbure (XVIIIa), en solution dans le tétrachlorure de carbone, fixe presque instantanément, à froid, la quantité théorique de brome, pour conduire au dérivé dibromé (XIIa).

Réduction. — a) On traite 0,25 g de l'hydrocarbure (XVIIIa) par 0,5 g de zinc en poudre dans 30 cm³ d'acide acétique, à l'ébullition pendant 15 minutes, sous un courant d'azote (ou de CO₂). Le produit brut, lavé par une petite quantité d'éther, est formé par un mélange des deux diphenyldihydroindénofluorènes (XIIIa) isomères (Rdt 95 p. 100) qui sont séparés par recristallisation fractionnée dans le benzène (séparation de la majeure partie de l'isomère à haut point de fusion, le moins soluble), puis dans l'acide acétique (où ce même isomère est également le moins soluble). Isomère à haut point de fusion, $F_{\text{inst}} = 328^{\circ}\text{--}329^{\circ}$, quantité obtenue 0,13 g, Rdt 51 p. 100; isomère à bas point de fusion, $F_{\text{inst}} = 263^{\circ}\text{--}266^{\circ}$, quantité obtenue 0,07 g. Rdt 28 p. 100.

b) On porte à l'ébullition pendant 1,30 h, sous courant d'azote (ou de CO₂) 0,25 g de l'hydrocarbure (XVIIIa) avec 0,25 g d'hydroborure de potassium, dans un mélange de 25 cm³ d'éthanol et de 25 cm³ de tétrahydrofuran. La solution jaunâtre est versée dans l'eau et le précipité est repris au benzène. Le produit brut obtenu, lavé par une petite quantité d'éther, est l'isomère à bas point de fusion du diphenyldihydroindénofluorène (XIIIa). $F_{\text{inst}} = 265^{\circ}\text{--}266^{\circ}$, quantité obtenue (après recristallisation dans le benzène et désolvatation) 0,2 g. Rdt 80 p. 100.

Addition maléique. Adduct : C₃₆H₂₂O₃ (XIXa). — On porte à l'ébullition une solution de 50 mg de diphenyldindénofluorène (XVIIIa) et de 15 mg d'anhydride maléique dans 1 cm³ de xylène, en tube scellé sous vide, pendant environ 50 heures. Au bout de ce temps la solution, très faiblement colorée, donne par refroidissement un précipité volumineux de feuillets incolores que l'on essore et lave par une petite quantité d'éther. $F_{\text{inst}} = 314^{\circ}\text{--}315^{\circ}$. Quantité obtenue 44 mg, Rdt 71 p. 100. Par recristallisation dans le benzène on observe deux formes cristallines, petits prismes et aiguilles solvatées; ces dernières se forment en plus grosse quantité par cristallisation lente et se transforment en petits cristaux, en même temps qu'il y a désolvatation, par lavage à l'éther. F_{inst} (désolvaté) = 315°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,03 ; H, 4,41 — Tr. : C, 85,9 ; H, 4,4.

Spectre : λ_{m} (log ϵ) : 3 210 (4,47) ; 3 375 (4,46). Concentration (mg/l CHCl₃) : 22,4.

II. — Dérivés du benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène.

BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNEDIONE-13.14 : $C_{24}H_{12}O_2$ (Ib). — Corps préparé suivant la technique de Weiss et Abelès⁽⁸⁾, $F_{lit} = 295^{\circ}-297^{\circ}$ (8), $305^{\circ}-306^{\circ}$ (20), $308^{\circ}-310^{\circ}$ (21).

On traite 5 g de l'adduct diphenylisobenzofuranne-anhydride maléique par 100 cm³ d'acide sulfurique pur pendant 40 à 50 heures. La liqueur verdâtre obtenue est versée sur glace pilée; le précipité est lavé à l'eau chaude puis, après séchage, par du benzène chaud. Aiguilles orangées (xylène ou nitrobenzène), $F_{inst} = 309^{\circ}-310^{\circ}$. Quantité obtenue : 2,5 à 3 g, Rdt 55 à 65 p. 100.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 650 (4,79); 2 900 (4,57); 4 400-4 500 (3,76). Concentrations (mg/l $CHCl_3$) : 5 (2 400-3 100); 50 (3 100-5 500).

DIHYDROXY-13.14 DIHYDRO-13.14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE : $C_{24}H_{16}O_2$ (Ib). — Une suspension de 1 g de benzoindénofluorènedione (Ib), dans un mélange de 200 cm³ de méthanol et 200 cm³ de chloroforme, est traitée par 0,5 g d'hydroborure de potassium, sous douce agitation jusqu'à réaction complète (1/2 heure à 2 heures). On ajoute 10 cm³ d'acide acétique afin de détruire l'excès de BH_4K , et laisse reposer une nuit. Il se dépose de longues aiguilles jaune très pâle que l'on sépare et lave au méthanol. Le premier jet ainsi obtenu est sensiblement pur; $F_{inst} = 311^{\circ}-314^{\circ}$. Quantité obtenue 0,46 g. Rdt 45 p. 100. Par concentration de la solution, sous léger vide, à 100 cm³, on obtient un second jet encore très propre; $F_{inst} 309^{\circ}-312^{\circ}$. Quantité obtenue 0,41 g, Rdt 40 p. 100. Solutions jaune très pâle à fluorescence bleu-violet.

Cet indénofluorènediol ne peut être recristallisé sans altération; il est en effet très peu soluble dans les solvants à bas point d'ébullition et commence à s'altérer à l'ébullition de solvants tels que le dioxane ou le xylène.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 85,69; H, 4,79; Hm, 0,60. — Tr. : C, 85,7; H, 4,9; Hm, 0,50.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 530 (4,58); 3 690 (4,43); 3 880 (4,39). Concentrations (mg/l $CHCl_3$) : 10,9 (2 400-2 700); 21,8 (2 700-4 100).

Transformation en benzoindénofluorènedione (Ib). — A) Par chauffage. — a) Fusion à l'air : analogue à celle des indénofluorènediols (IIa). b) Ébullition dans le naphthalène : 50 mg (IIb) et 3 g naph-

⁽²⁰⁾ Ch. DUFRAISSE et R. PRIOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1938 [5], 5, 619.

⁽²¹⁾ C. F. KOELSCH et H. J. RICHTER, *J. Org. Chem.*, 1938, 3, 465.

talène ; après 3 heures d'ébullition, élimination du naphthalène par lavage à l'éther, et recristallisation dans le dioxane, on obtient 26 mg de Ib, $F_{\text{inst}} = 292^{\circ} - 295^{\circ}$ ($F_{\text{pur}} = 309^{\circ} - 310^{\circ}$). c) Ébullition dans le nitrobenzène : 50 mg (Iib) et 5 cm³ C₆H₅NO₂ ; après 3 heures d'ébullition et précipitation du produit par addition d'éther, on obtient 31 mg de Ib, $F_{\text{inst}} = 295 - 298^{\circ}$.

B) *Autoxydation en milieu alcalin.* — On procède de façon identique à l'autoxydation des indénofluorènediols (IIa). A partir de 25 mg de Iib on obtient 23 mg de benzoindénofluorènedione (Ib). $F_{\text{inst}} = 303^{\circ} - 305^{\circ}$.

DIBROMO-13.14 DIHYDRO-13.14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE : C₂₄H₁₄Br₂ (IIIb). — On procède de la même façon que pour le benzologue inférieur IIIa, à partir de 0,1 g de benzoindénofluorènediol IIIb. Produit brut, $F_{\text{inst}} = 308^{\circ} - 310^{\circ}$. Quantité obtenue 0,13 g, Rdt 95 p. 100. Prismes jaunes (dioxane), $F_{\text{inst}} = 315^{\circ} - 318^{\circ}$, quantité obtenue 0,11 g, Rdt 85 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 62,36 ; H, 3,05 ; Br, 34,58. — Tr. : C, 62,5 ; H, 3,2 ; Br, 34,3.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 640 (4,77) ; 3 190 (3,98) ; 3 750 (4,21) ; 3 900 (4,17). Concentration (mg/l CHCl₃) : 8,2 (2 400-2 800) ; 32,8 (2 800-4 200).

Essai de transformation en benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (Vb). — Le dérivé dibromé (IIIb) traité par du cuivre actif comme son benzologue inférieur (IIIa) ne donne également que des résines amorphes incristallisables.

DIHYDRO-13.14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE : C₂₄H₁₆ (IVb). — On porte à l'ébullition 0,1 g du dibromobenzoindénofluorène (IIIb) dans 10 cm³ d'acide acétique, en présence de 0,2 g de zinc en poudre, pendant 15 minutes. Le produit brut, très impur, est d'abord recristallisé dans l'acétate d'éthyle, puis dans le xylène. Bâtonnets prismatiques incolores, $F_{\text{inst}} = 218 - 219^{\circ}$, quantité obtenue 0,02 g, Rdt 30 p. 100. Solutions incolores à fluorescence bleu-violet.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 94,70 ; H, 5,30. — Tr. : C, 94,6 ; H, 5,4.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 490 (4,50) ; 3 550 (4,54) ; 3 730 (4,53). Concentration (mg/l CHCl₃) : 7,4.

HYDRO-14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE-13 : C₂₄H₁₄O (VIb). — Un tube scellé sous vide contenant 0,25 g du benzoindénofluorènediol (Iib) et 8 g de naphthalène technique Prolabo (*) est chauffé dans

(*) La réaction effectuée par fusion à sec se produit avec une très importante résinification ; d'autre part, l'utilisation de naphthalène resublimé au lieu de naphthalène technique abaisse les rendements.

un bain à 250°-260° pendant 5 heures. La solution devient rapidement rouge foncé. Après refroidissement, le naphthalène est extrait par lavages à l'éther. Une solution jaune légèrement orangée et non fluorescente est obtenue dans le cas d'une bonne marche de la réaction. Le produit brut, $F_{\text{inst}} = 253^{\circ}\text{-}255^{\circ}$, quantité obtenue : 0,21 g, Rdt 78 p. 100, est recristallisé dans le xylène. Bâtonnets rouge orangé, $F_{\text{inst}} = 255^{\circ}$, quantité obtenue 0,15 à 0,16 g, Rdt 65 à 70 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 90,54 ; H, 4,43 ; Hm, 0. — Tr. : C, 90,7 ; H, 4,4 ; Hm, 0 (à froid), 0,37 (à chaud : H actif du méthylène).

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 420 (4,55) ; 2 770 (4,52) ; 3 100 (4,52) ; 3 550 (3,92) ; 4 830 (3,54). Concentrations (mg/l CHCl_3) : 7,6 (2 400-3 500) ; 38 (3 500-5 500).

Ce composé peut être oxydé en benzoindénofluorènedione (Ib) par l'oxyde de sélénium, quoique assez difficilement. Ainsi 25 mg de (VIb), traités par 50 mg de SeO_2 , dans 5 cm^3 d'acide acétique pendant 12 heures à l'ébullition, fournissent 16 mg (65 p. 100) de la dicétone (Ib), $F = 301^{\circ}\text{-}303^{\circ}$ (pur : $309^{\circ}\text{-}310^{\circ}$) :

HYDROXY-13 DIHYDRO-13.14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE : $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}$ (VIIb). — Une suspension de 0,1 g de la benzofluorénone (VIb) dans un mélange de 20 cm^3 d'éthanol et 20 cm^3 de chloroforme est traitée par 0,05 g d'hydroborure de potassium, à l'ébullition pendant 15 à 20 minutes. On ajoute 2 cm^3 d'acide acétique à la solution incolore et laisse cristalliser de longues aiguilles incolores qui sont essorées et lavées à l'alcool, $F_{\text{inst}} = 263^{\circ}\text{-}265^{\circ}$, quantité obtenue 0,6 g, Rdt 60 p. 100. La solution concentrée à environ 10 cm^3 fournit un second jet : $F_{\text{inst}} = 260^{\circ}\text{-}263^{\circ}$, quantité obtenue 34 mg. Rdt 30 p. 100. Ce composé, très peu soluble dans les solvants usuels peut se recristalliser dans le dioxane, $F_{\text{inst}} = 263^{\circ}\text{-}265^{\circ}$ (la fusion instantanée est assez peu nette).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 89,94 ; H, 5,03 ; Hm, 0,31. — Tr. : C, 89,4 ; H, 5,0 ; Hm, 0,43 (à froid), 0,74 (à chaud).

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 530 (4,45) ; 3 640 (4,33) ; 3 820 (4,32). Concentration (mg/l CHCl_3) : 18.

Essai de préparation du bromo-13 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène : $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{Br}$. — L'action d'une solution d'acide acétique-bromhydrique à 10 p. 100 sur le composé précédent (VIIb) conduit au bromo-13 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène accompagné vraisemblablement de dibromobenzoindénofluorène (IIIb) comme l'indique la composition centésimale trouvée. Petits bâtonnets jaunes (xylène), $F_{\text{inst}} = 243^{\circ}\text{-}246^{\circ}$.

Anal. : Calc. p. 100 (pour $C_{24}H_{15}Br$) : C, 75,20 ; H, 3,94 ; Br, 20,95. — Tr : C, 71,7 ; H, 3,8 ; Br, 25,1.

Lorsque l'on traite 0,1 g du mélange ci-dessus par 0,2 g de zinc en poudre dans 10 cm³ d'acide acétique, pendant 3 heures à la température ambiante, l'on obtient 0,060 g, $F_{inst} = 214^{\circ}-216^{\circ}$, du dihydrobenzoindénofluorène (IVb) ($F_{pur} = 218^{\circ}-219^{\circ}$).

BROMO-14 HYDRO-14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÉNONE-13 : $C_{24}H_{13}OBr$ (VIIIb). — On porte à l'ébullition pendant 1 heure un mélange de 0,1 g de benzoindénofluorénone (VIb) et de 0,06 g de N-bromosuccinimide dans 10 cm³ de tétrachlorure de carbone. Le produit brut est lavé par un peu d'éther, $F_{inst} = 248^{\circ}-250^{\circ}$, quantité obtenue 0,12 g. Aiguilles orangées (xylène), $F_{inst} = 252^{\circ}-253^{\circ}$, quantité obtenue 0,1 g, Rdt 85 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : 72,55 ; H, 3,30 ; Br, 20,11. — Tr. : C, 72,8 ; H, 3,5 ; Br, 19,8.

Spectre : λm (log ϵ) : 2580 (4,66) ; 3200 (4,28) ; 3770 (3,84) ; 4800 (3,47). Concentrations (mg/l $CHCl_3$) : 7 (2400-3300) ; 42 (3300-5500).

DIPHÉNYL-13.14 DIHYDROXY-13.14 DIHYDRO-13.14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE : $C_{36}H_{24}O_2$ (XIb). — On procède comme pour la phénylation de l'indénofluorènedione (Ia), avec 5 g de benzoindénofluorènedione (Ib) dans 500 cm³ de benzène et 5,5 g de bromure de phénylmagnésium dans 100 cm³ d'éther. Le produit brut, dissous dans le trichloréthylène, est chromatographié sur alumine. On élue avec le trichloréthylène. La première fraction (incolore et fluorescente en bleu-violet) contient le benzoindénofluorènediol à bas point de fusion, la seconde (rouge et très peu fluorescente) renferme le produit de mono-phénylation, la troisième (presque incolore et fluorescente) contient le benzoindénofluorènediol à haut point de fusion.

a) *Isomère à bas point de fusion.* — Le produit brut est d'abord lavé à l'alcool, $F_{inst} = 296^{\circ}-297^{\circ}$, quantité obtenue 5,5 g, Rdt 75 p. 100, puis recristallisé dans le benzène ou le xylène, $F_{inst} = 299^{\circ}-300^{\circ}$, quantité obtenue 4,45 g, Rdt 60 p. 100.

Si la recristallisation est faite rapidement elle donne un produit partiellement solvate, alors qu'une recristallisation lente donne un solvate avec 1/2 mol. de solvant, solvate qui est détruit par lavage à l'éther ou à 100° sous un vide de 0,5 mm de Hg.

Les cristaux obtenus par recristallisation présentent d'autre part un dimorphisme avec un premier point de fusion vers 285°-295° et resolidification puis nouvelle fusion à 299°-300°. Chauffés à 250°, ils fondent directement à 299°-300°, chauffés à 310°, ils fondent à environ 160° avec resolidification et nouvelle fusion à 300°.

Ce composé présente par ailleurs le phénomène de thermochromie : il est jaune pâle à environ 200°, et redevient incolore par refroidissement (cette coloration est déjà apparente en solution à la température d'ébullition du xylène).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 88,49; H, 4,95; Hm, 0,41. — *Tr.* : C, 88,7; H, 5,1; Hm, 0,38.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 440 (4,62); 2 550 (4,60); 3 570 (4,20); 3 740 (4,43); 3 940 (4,43). Concentration (mg/l CHCl_3) : 17,2.

b) *Isomère à haut point de fusion.* — Bâtonnets prismatiques incolores (xylène), $F_{\text{inst}} = 348^\circ\text{-}349^\circ$, quantité obtenue 0,060 g, Rdt 0,8 p. 100. Ce composé est thermochrome comme son isomère à bas point de fusion.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 88,49; H, 4,95; Hm, 0,41. — *Tr.* : C, 88,4; H, 5,0; Hm, 0,40.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 430 (4,64); 2 525 (4,62); 3 585 (4,20); 3 760 (4,43); 3 965 (4,42). Concentrations (mg/l CHCl_3) : 11 (2 400-2 700); 22 (2 700-4 100).

PHÉNYL-14 HYDROXY-14 HYDRO-14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÉNONE-13 : $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (Xb). — Bâtonnets rouges (xylène), $F_{\text{inst}} = 289^\circ\text{-}290^\circ$, quantité obtenue 0,28 g, Rdt 4,5 p. 100.

Ce composé traité à nouveau par $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ fournit un produit, $F = 290^\circ$, ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec le diol (XIb) à bas point de fusion.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,78; H, 4,42; Hm, 0,24. — *Tr.* : C, 87,9; H, 4,7; Hm, 0,19.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 525 (4,63); 3 200 (4,42); 3 610 (3,99); 5 000 (3,47). Concentrations (mg/l CHCl_3) : 11,9 (2 400-3 400); 47,6 (3 400-6 000).

DIPHÉNYL-13, 14 DIBROMO-13, 14 DIHYDRO-13, 14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE : $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Br}_2$ (XIb). — On porte à l'ébullition sous agitation pendant 10 minutes 1 g de diphenylbenzoindénofluorènediol (XIb, $F = 300^\circ$) (l'isomère $F = 349^\circ$ donne, dans les mêmes conditions, le même dérivé dibromé) dans 25 cm^3 d'une solution acétique-bromhydrique à 10 p. 100. Le précipité de cristaux jaunes formé est lavé par une petite quantité d'acide acétique, puis à l'eau; $F_{\text{inst}} = 248^\circ\text{-}254^\circ$, quantité obtenue 1,21 g, Rdt 95 p. 100. Ce produit brut est dissous à chaud dans le minimum de chloroforme, puis précipité par une quantité double d'éther. Prismes jaunes, $F_{\text{inst}} = 254^\circ\text{-}256^\circ$ (décomposition), quantité obtenue 1 g, Rdt 80 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 70,37; H, 3,61; Br, 26,01. — *Tr.* : C, 70,8; H, 3,8; Br, 26,4.

Spectre : λ_m ($\log \epsilon$) : 2 650 (4,72) ; 3 850 (4,17) ; 4 000 (4,14). Concentrations (mg/l CHCl_3) : 13,2 (2 400-2 900) ; 52,8 (2 400-4 500).

DIPHÉNYL-13.14 DIHYDRO-13.14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE : $\text{C}_{36}\text{H}_{24}$ (XIIIb). — 1) *A partir du diphénylbenzoindénofluorène-diol* (XIb) : on porte à l'ébullition pendant 8 heures un mélange de 0,25 g du diol (XIb, $F = 300^\circ$), de 0,4 g d'iodure de potassium et de 0,8 g d'hypophosphite de sodium, dans 25 cm^3 d'acide acétique. La solution est versée sur une solution aqueuse de thiosulfate de sodium, et le précipité est repris au benzène. Le produit brut est un mélange des deux hydrocarbures stéréoisomères que l'on sépare par chromatographie sur alumine, en utilisant comme solvant d'adsorption et d'élution le cyclohexane. On sépare deux fractions, toutes deux incolores avec fluorescence bleu-violet, l'isomère à bas point de fusion s'éluant en premier.

a) *Isomère à bas point de fusion*. — Produit brut, quantité obtenue 0,175 g, Rdt 75 p. 100, $F_{\text{inst}} = 275^\circ$. Feuilletts incolores (acétate d'éthyle), $F_{\text{inst}} = 281^\circ-282^\circ$, quantité obtenue 0,16 g, Rdt 70 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 94,70 ; H, 5,30. — Tr. : C, 94,7 ; H, 5,4.

Spectre : λ_m ($\log \epsilon$) : 2 520 (4,57) ; 3 420-3 480 (4,28) ; 3 585 (4,50) ; 3 775 (4,49). Concentration (mg/l CHCl_3) : 16,1.

b) *Isomère à haut point de fusion*. — Lavé à l'acétate d'éthyle, quantité obtenue 25 mg, Rdt 10 p. 100, $F_{\text{inst}} = 288^\circ-290^\circ$. Bâtonnets incolores (benzène), $F_{\text{inst}} = 292^\circ-293^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 94,70 ; H, 5,30. — Tr. : C, 94,5 ; H, 5,6.

Spectre : λ_m ($\log \epsilon$) : 2 480 (4,57) ; 3 450-3 520 (4,25-4,26) ; 3 640 (4,45) ; 3 825 (4,44). Concentration (mg/l CHCl_3) = 19,1.

2) *A partir du dibromobenzoindénofluorène* (XIIb) — On traite pendant 1/2 heure à la température ambiante 0,5 g du dérivé dibromé (XIIb) par 2 g de zinc en poudre et 50 cm^3 d'acide acétique. Le mélange brut des deux hydrocarbures stéréoisomères obtenu est chromatographié sur alumine comme ci-dessus.

a) *Isomère à bas point de fusion*. — Produit cristallisé, lavé par une petite quantité d'éther, quantité obtenue 0,13 g, Rdt 35 p. 100, $F_{\text{inst}} = 281^\circ-282^\circ$.

b) *Isomère à haut point de fusion*. — Produit cristallisé, lavé par une petite quantité d'acétate d'éthyle, quantité obtenue 0,17 g, Rdt 46 p. 100, $F_{\text{inst}} = 288^\circ-290^\circ$.

DIPHÉNYL-13.14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE : $\text{C}_{36}\text{H}_{22}$ (XVIIIb). — Cet hydrocarbure n'a pu être obtenu à l'état cristallisé. Divers

essais ont été effectués en traitant le dérivé dibromé (XIIb) par divers métaux [cuivre en poudre, zinc en poudre, mercure, cuivre actif (¹³)] dans divers solvants (éther, benzène, sulfure de carbone, etc.) soit en opérant en tubes scellés sous vide, soit en atmosphère inerte (azote ou CO₂). Dans tous les cas on voit apparaître, à la température ambiante, une coloration vert intense et d'autant plus rapidement que le métal est plus actif (avec le cuivre actif elle apparaît instantanément). Mais cette coloration disparaît au bout d'un temps plus ou moins long pour faire place à une teinte jaune brunâtre, avec généralement une fluorescence bleu-violet (au bout d'environ 10 heures dans le benzène en présence de cuivre actif, par exemple). L'évaporation à sec des solutions décolorées ne conduit qu'à des résines rougeâtres. Le traitement des solutions à l'abri de l'air alors qu'elles sont encore fortement colorées en vert, ne permet pas non plus d'obtenir de produit cristallisé.

Addition maléique : adduct. C₄₀H₂₄O₃ (XIXb). — On traite 0,5 g du dérivé dibromé (XIIb) mélangé à 0,085 g d'anhydride maléique, dans 25 cm³ de benzène anhydre, par 300 mg de cuivre actif, pendant 1 heure à la température ambiante, en atmosphère inerte. La solution jaune-orangé avec légère fluorescence bleu-violet, est filtrée, et le cuivre lavé par du benzène chaud. Par évaporation à sec on obtient un produit jaunâtre très résineux qui est débarrassé des résines par lavages à l'éther, puis recristallisé plusieurs fois dans le xylène. Petits cristaux prismatiques jaune pâle, F_{inst} = 368°-370°, quantités obtenues, 1^{er} jet : 27 mg, Rdt 6 p. 100, 2^e jet (F_{inst} = 366°-368°) : 49 mg, Rdt 11 p. 100. Les solutions, jaune très pâle, ne sont pas fluorescentes.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,93 ; H, 4,38. — Tr. : C, 86,6 ; H, 4,4.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 610 (4,36) ; 3 860 (4,40). Concentration (mg/1 CHCl₃) : 22,6.

CHAPITRE II

Peroxydes indénofluoréniques et benzoindénofluoréniques.

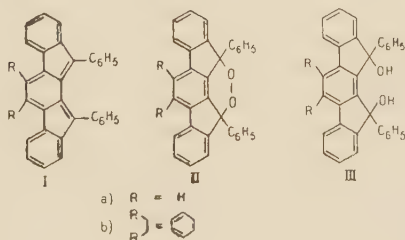
On a indiqué, dans le premier chapitre, la préparation de deux hydrocarbures à structure orthoquinoïde : le diphenyl-11.12 indéno [2,1-a] fluorène (Ia) et son benzologue (Ib).

Ces deux hydrocarbures sont, ainsi qu'on l'a dit précédemment, des biradicaloïdes, c'est-à-dire des corps susceptibles de réagir comme des radicaux libres, d'autant plus rapidement que la température est plus

élevée. Ce caractère biradicaloïde est mis en évidence dans le cas du diphenylindénofluorène (Ia) par l'autoxydation de ses solutions organiques. On constate en effet que la lumière n'est pas rigoureusement nécessaire à cette réaction comme lors de la photooxydation des acènes par exemple: l'autoxydation du diphenylindénofluorène (Ia) se produit à l'obscurité complète et n'est qu'accélérée par la lumière. De plus, la durée de la réaction est notablement diminuée lorsque l'on élève la température (voir tableau dans la partie expérimentale). La détermination des durées d'autoxydation à diverses températures peut ainsi constituer une mesure relative de la vitesse du déplacement de l'équilibre: diène conjugué $\rightleftharpoons$ état diyle, à condition toutefois que l'autoxydation ne procède pas par réaction de chaîne autocatalysée, ce qui ne semble pas être le cas, puisque, en effet, les durées de réaction sont sensiblement les mêmes lorsque l'on opère en l'absence ou en présence d'antioxygènes.

D'autre part, les mesures d'absorption d'oxygène effectuées dans divers solvants (benzène, sulfure de carbone, chloroforme), à des températures voisines de 25°, indiquent qu'une molécule d'oxygène est absorbée par molécule de produit au moment où la solution a perdu sa coloration violette et est devenue jaune pâle. Une absorption d'oxygène se produit encore ensuite, mais elle est extrêmement lente (voir courbe dans la partie expérimentale).

D'après ce qui précède l'on pouvait espérer obtenir, par autoxydation non photochimique du diphenylindénofluorène (Ia), le peroxyde cyclique correspondant (IIa) dont la formation semble structuralement possible. Or, quelles que soient les conditions opératoires, il n'a pas été possible d'isoler un produit cristallisé à partir des solutions oxydées de cet hydrocarbure (Ia). Le produit brut, obtenu par évaporation à sec des solutions, se présente sous la forme d'une résine jaunâtre, très soluble dans la plupart des solvants organiques, sauf l'alcool et le cyclohexane où elle précipite à l'état amorphe sans être purifiée. Cette résine a une composition centésimale qui indique une proportion d'oxygène voisine de celle du peroxyde cyclique (IIa); elle ne donne pas d'oxygène par chauffage, mais elle peut donner la réaction des peroxydes avec l'iodure de potassium en solution acétique (libération de l'iode).



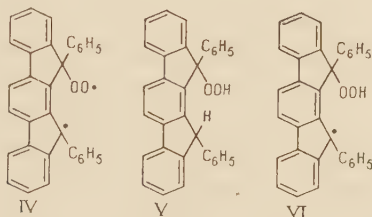
Par ailleurs, les mesures de masse moléculaire donnent des chiffres variant entre 300 et 800 et le poids moléculaire augmente avec le temps, ce qui semble être l'indice d'une polymérisation lente.

Le produit obtenu par autoxydation du diphenylindénofluorène (Ia) en milieu neutre (benzène, sulfure de carbone, éther, etc...) semble donc pouvoir être considéré comme un mélange complexe de peroxydes polymérisés. Il n'est toutefois pas exclu, *a priori*, et, compte tenu de la quantité d'oxygène absorbée, que la polymérisation s'effectue à partir du peroxyde cyclique (IIa) préalablement formé, qui serait alors très instable. En effet, lorsque la réaction est effectuée dans l'éther, on peut isoler des quantités minimales de l'indénofluorénédiol (IIIa) (isomère à haut point de fusion), qui pourrait être produit par réaction de l'éther sur le peroxyde cyclique (IIa), ce solvant fonctionnant alors comme donneur d'hydrogène.

Cette hypothèse paraît se vérifier lorsque l'autoxydation est effectuée en présence d'un donneur d'hydrogène plus actif que l'éther, en l'espèce le pyrogallol, corps connu également pour ses propriétés antioxygènes. On constate tout d'abord, avec des quantités de pyrogallol variant de 4 à 50 p. 100, que la durée de la réaction est sensiblement la même que précédemment, et qu'une molécule d'oxygène est toujours absorbée par molécule de produit, cette absorption s'arrêtant alors d'une manière très nette; il en est de même si l'on utilise d'autres antioxygènes tels que l'hydroquinone ou le di-*t*-butyl-2.6 crésol-4 (ionol). Avec ce dernier composé, le produit obtenu, après autoxydation, est une résine semblable à celle formée dans les essais sans antioxygènes, mais, avec l'hydroquinone et le pyrogallol en excès, on isole un produit cristallisé qui n'est autre que l'isomère à haut point de fusion de l'indénofluorénédiol (IIIa) (les rendements respectifs sont de 10 et 70 p. 100).

Ces faits suggèrent certaines remarques: l'autoxydation du diphenylindénofluorène (Ia) est trop rapide pour être inhibée par les antioxygènes mais ceux-ci réagissent néanmoins comme donneurs d'hydrogène, dans la mesure où ils sont suffisamment réactifs, après fixation de l'oxygène sur l'hydrocarbure. Si l'éventualité d'une autoxydation du diphenylindénofluorène (Ia) en milieu neutre par réaction de chaîne autocatalysée paraît de ce fait devoir être exclue, la formation primaire d'un peroxyde radicalique du type IV pourrait cependant être envisagée, celui-ci pouvant en effet se stabiliser rapidement, en le peroxyde cyclique (IIa) ou bien par doublement, ou encore, par combinaison de plusieurs molécules, conduire à un polymère peroxydique, sans qu'il y ait initiation de réaction en chaîne. Mais ce peroxyde radicalique (IV), en présence d'un donneur d'hydrogène, aurait dû conduire à l'hydroperoxyde (V), ou bien à l'hydroperoxyde radicalique (VI) (on sait, par exemple, que l'autoxydation du triphénylméthyle effectuée en présence de pyrogallol fournit l'hydroperoxyde correspondant). L'on voit mal alors comment aurait pu se former, à partir de l'un ou de l'autre de

ces corps (V et VI), le diol (IIIa) effectivement isolé, à moins d'admettre une oxydation intramoléculaire par le groupe hydroperoxyde, processus peu probable, mais qui ne peut toutefois être totalement rejeté (voir à ce sujet⁽²²⁾).



L'hypothèse d'une fixation directe de la molécule d'oxygène « en pont » sur l'enchaînement diénique conjugué semble plus rationnelle par le fait que les peroxydes cycliques conduisent généralement par réduction aux diols correspondants. Il serait naturel que le peroxyde cyclique (IIa) extrêmement réactif, puisse être hydrogéné par un réducteur aussi faible que l'est le pyrogallol (voir tableau II, page 43).

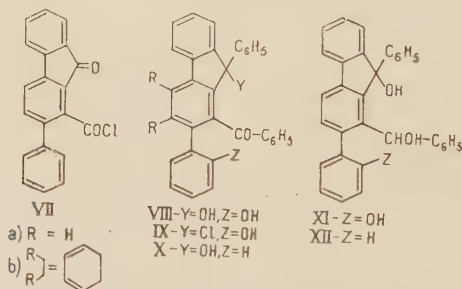
Le benzologue de l'hydrocarbure (Ia) : le diphenyl-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (Ib) se comporte, vis-à-vis de l'oxygène, d'une manière analogue. Ce corps, très instable, qui n'a pu être obtenu à l'état cristallisé, est très autoxydable en solution. En effet, les solutions, fortement colorées en vert, se décolorent instantanément en présence d'air et l'on peut alors isoler d'un mélange extrêmement résineux de faibles quantités, variables suivant les conditions opératoires, du benzoindénofluorènediol correspondant (IIIb) (isomère à haut point de fusion). C'est ainsi qu'en traitant le diphenyl-13.14 dibromo-13.14 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène par le cuivre actif, en solution benzénique, dans le but d'obtenir cet hydrocarbure, ainsi qu'on l'a indiqué précédemment, on n'isole, après autoxydation, que des traces du diol (IIIb), alors qu'en solution étherée le rendement atteint 15 p. 100. Si l'on effectue l'autoxydation dans le benzène, mais en présence de pyrogallol, la quantité de diol obtenue s'élève à 25 p. 100. La formation de ce benzoindénofluorènediol (IIIb), dans les conditions indiquées ci-dessus, peut s'envisager comme se produisant à partir d'un peroxyde cyclique (IIb) de structure analogue à (IIa).

L'hypothèse de la formation primaire de ces peroxydes cycliques instables (IIa et IIb) s'accorde encore avec les résultats de l'autoxydation des hydrocarbures (Ia et Ib) effectuée en milieu acide. Ainsi, la réaction de l'oxygène sur le diphenylindénofluorène (Ia), en solution

(22) Ch. DUFRASSE et J. HOUPHART, *C. R.*, 1937, 205, 740.

benzénique faiblement acide (acide acétique), s'effectue en apparence de la même manière que lorsqu'elle est conduite en milieu benzénique neutre, c'est-à-dire que la quantité d'oxygène absorbée (1 mol. pour 1 mol. de produit) et la vitesse de la réaction sont les mêmes. Cependant l'on isole, dans cette opération effectuée en milieu acide, un produit différent du diol signalé ci-dessus, mais qui peut être aussi envisagé, ainsi qu'on le verra plus loin, comme un produit de transformation du peroxyde cyclique (IIa).

Ce composé, qui a fait l'objet d'une étude particulière, est considéré comme étant le benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène (VIIIa). En effet, il répond à la formule brute $C_{32}H_{22}O_3$ et possède deux hydroxyles dont la présence est révélée par le dosage des hydrogènes mobiles. La fonction phénol est mise en évidence par la solubilité du produit dans la potasse méthylique, avec coloration jaune, et sa régénération de la solution alcaline par simple addition d'eau. Quant à l'hydroxyle tertiaire, il peut être substitué par un chlore, au moyen du chlorure de thionyle, en présence de carbonate de sodium, le dérivé chloré obtenu devant être le benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 chloro-9 fluorène (IX); l'halogène est, comme celui des dérivés dibromés tertiaires indénofluoréniques précédemment décrits, facilement hydrolysable par simple ébullition dans une solution dioxanique aqueuse. Signalons au passage que le dérivé bromé correspondant à IX, que l'on avait tout d'abord cherché à préparer par action de l'acide bromhydrique-acétique sur l'hydroxy-cétone (VIIIa), n'a pu être obtenu; lors de cette réaction, qui ne conduit qu'à un produit incristallisable, il se développe rapidement une coloration orangé-rouge sur laquelle nous reviendrons plus loin. Enfin, la réduction de l'hydroxy-



cétone (VIIIa), au moyen de l'hydrure de lithium et d'aluminium, qui fournit le phénylhydroxyméthyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène (XI), confirme la présence d'une fonction cétone. Il est à remarquer cependant que le composé (VIIIa) ne se réduit que très difficilement par le zinc et l'acide acétique, qu'il ne réagit pas avec des réactifs du carbonyle tels que le chlorhydrate d'hydrazine et de phényl-

hydrazine, et qu'il donne des résines avec le bromure de phénylmagnésium lorsque l'on effectue la réaction à l'ébullition d'une solution benzénique.

L'étude spectrale fournit des arguments décisifs en faveur des structures proposées. Le spectre d'absorption ultra-violet du composé d'autoxydation (VIIIa) présente deux systèmes de bandes à 2 800-3 000 Å et 3 200-3 500 Å (fig. 1). Il diffère notablement des spectres des divers composés indénofluoréniques précédemment obtenus, et il présente

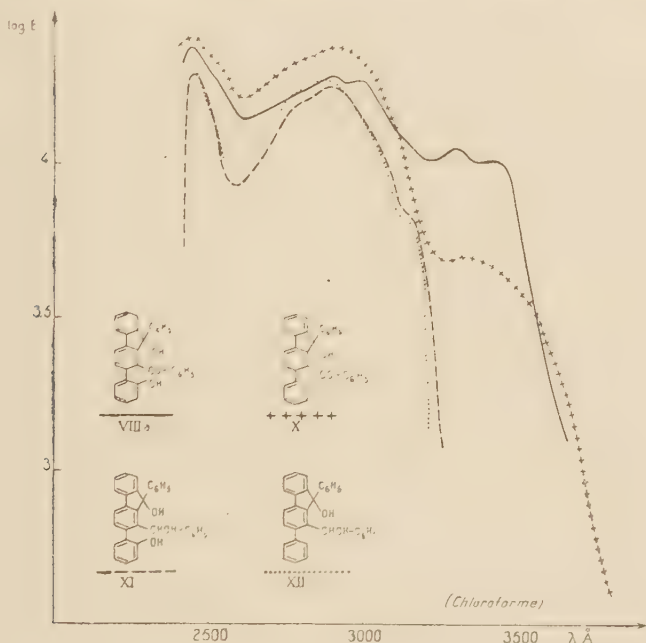


Fig. 1.

plutôt des analogies avec les spectres de fluorènes substitués. Les bandes à 3 200-3 500 Å seraient dues au groupement carbonyle car elles disparaissent dans le spectre du composé hydrogéné (XI) qui ne possède plus que le premier système de bandes à 2 800-3 000 Å (fig. 1).

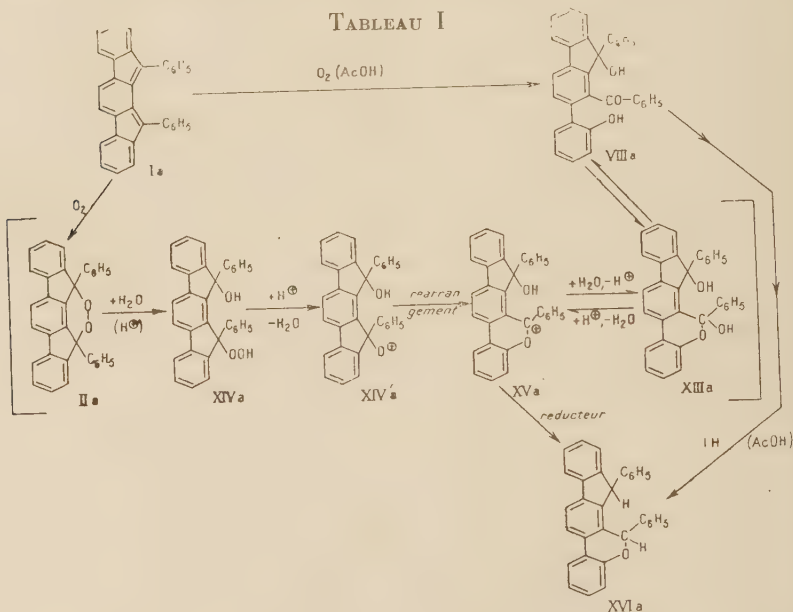
Toutefois les résultats spectraux ne peuvent fournir d'indications valables, en faveur de structures envisagées, que si l'on peut les comparer à ceux qui sont obtenus avec des corps à structures très voisines. Pour cela, on a préparé le benzoyl-1 diphenyl-2,9 hydroxy-9 fluorène (X) par action du bromure de phénylmagnésium sur le chlorure d'acide (VII), lui-même obtenu à partir de l'acide correspondant : l'acide phényl-2

fluorénone-9 carboxylique-1, déjà connu (7). Ce dérivé benzoylé (X) fournit ensuite par réduction (AlLiH_4) le phénylhydroxyméthyl-1 diphényl-2.9 hydroxy-9 fluorène (XII).

La comparaison du spectre d'absorption du composé d'autoxydation (VIIIa) et de celui du benzoyl-1 diphényl-2.9 hydroxy-9 fluorène (X) permet de constater une analogie très nette, avec toutefois, dans le cas de (VIIIa), un notable relèvement de la bande cétonique qui pourrait être attribué à l'interaction de l'hydroxyle phénolique et de la fonction cétone. Cette différence disparaît dans les courbes d'absorption des composés réduits correspondants (XI et XII), qui sont pratiquement superposables (fig. 1). De telles analogies spectrales sont l'indice de structures très voisines.

Cet ensemble de constatations, à la fois chimiques et spectrales, permet de considérer comme valable la formule (VIIIa) pour le composé résultant de l'autoxydation en milieu acide du diphenylindéno-fluorène (Ia).

Une confirmation supplémentaire de la structure proposée pourrait encore être trouvée dans le fait que le produit VIIIa donne une colora-



tion orangé-rouge en solution acétique et en présence d'un acide fort tel que l'acide bromhydrique ou l'acide sulfurique, bien qu'avec ce dernier elle soit plus faible et n'apparaisse qu'à chaud. Cette halochromie, qui n'est pas le fait de l'hydroxyle tertiaire, puisqu'elle n'existe

pas pour le composé correspondant non phénolique (X), pourrait s'interpréter en admettant l'existence d'un tautomère cyclique (XIIIa) pour l'hydroxy-cétone (VIIIa) (voir tableau I). Ce tautomère (XIIIa) formerait en milieu acide fort le cation carbonium (XVa) qui serait responsable de la coloration. Un tel type de tautomérisation cycle-chaîne, bien connu chez les hydroxy-aldéhydes ou hydroxy-cétones, comme les sucres, ou encore chez les hydroxy-hexanones, a également été mis en évidence chez des composés céto-phénoliques tels que l'hydroxy-2 benzyl-acétone ⁽²³⁾ et des corps apparentés ⁽²⁴⁾.

Un fait qui semble confirmer cette hypothèse est le suivant : le cation carbonium (XVa) existant en milieu acide fort pourrait conduire, dans un milieu qui serait également réducteur, à un composé réduit tel que (XVIa). Or, lorsque l'hydroxy-cétone (VIIIa) est traitée par l'acide iodhydrique en solution acétique, l'on obtient deux composés isomères dont la composition centésimale correspond à cette formule (XVIa) et qui sont probablement les deux formes stéréochimiques du diphenyl-1 13 13 H 1.2 benzopyrano [3,4-a] fluorène. Les spectres d'absorption de ces deux isomères, très similaires (fig. 2), s'accordent avec la structure proposée ; en effet, bien que possédant une structure plus fine que le spectre de l'hydroxy-cétone (VIIIa), ils présentent, comme ce dernier, deux systèmes de bandes à 2 800-3 000 Å et 3 200-3 500 Å, mais l'on remarque surtout dans ces courbes un important relèvement de l'absorption correspondant à la bande 3 200-3 500 Å, due dans le spectre du composé d'autoxydation (VIIIa) au groupement cétonique de ce corps, relèvement que justifierait précisément ici la cyclisation supplémentaire portant sur ce groupe (fig. 2).

Il n'est d'ailleurs pas impossible qu'un équilibre entre les formes tautomères (VIIIa et XIIIa) existe déjà en solution même en l'absence d'acide fort, ce qui pourrait rendre compte du relèvement de la bande cétonique de l'hydroxy-cétone (VIIIa), par rapport à celle du composé non phénolique correspondant (X) (fig. 1).

De plus, ce tautomère cyclique (XIIIa) peut justement être invoqué comme un intermédiaire dans la formation de l'hydroxy-cétone (VIIIa) à partir du peroxyde cyclique (IIa) au cours de l'autoxydation en milieu acide du diphenyl-1 11.12 indéno [2,1-a] fluorène.

Le peroxyde cyclique (IIa) dont on a supposé la formation par autoxydation pourrait, en effet, conduire par hydrolyse acide à l'hydroperoxyde (XIVa). Ce comportement serait analogue à celui de l'endoperoxyde de mésodiphénylanthracène (XVII) hydrolysable, en solution dioxanique aqueuse et en présence d'acide sulfurique, en le diphenyl-9 10

⁽²³⁾ W. BAKER et J. WALKER, *J. Chem. Soc.*, 1935, 646.

⁽²⁴⁾ L. I. SMITH et R. B. CARLIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, 435.

hydroperoxy-9 hydroxy-10 dihydro-9, 10 anthracène (XVIII) ⁽²⁵⁾, et à celui de l'endoperoxyde de phényl-9 méthoxy-10 anthracène (XIX), hydrolysable, encore plus facilement que le précédent, en solution acétonique aqueuse et en présence d'acide acétique, en hydroperoxyde de phénylanthrone (XX) ⁽²⁶⁾. Mais alors que, dans ces deux derniers cas,

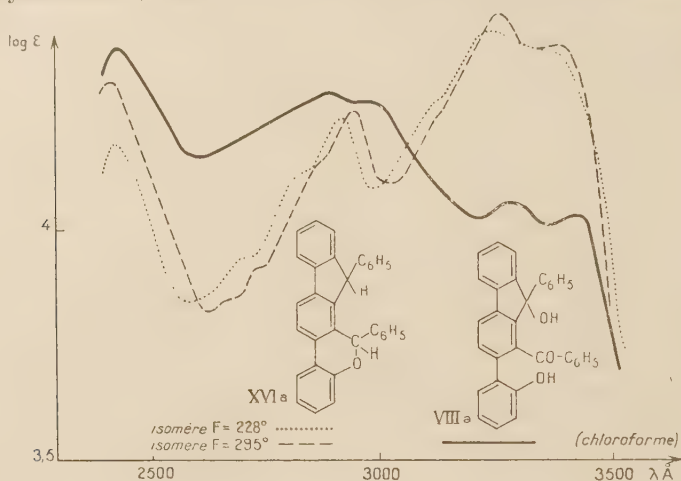
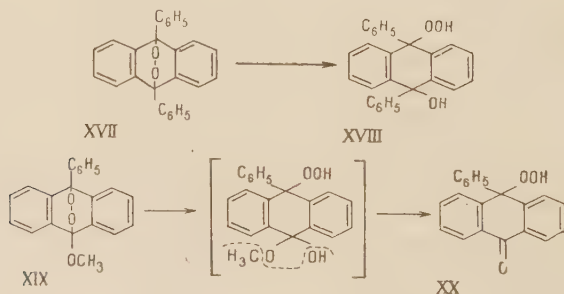


Fig. 2.

les hydroperoxydes formés (XVIII et XX) peuvent être isolés, le composé (XIVa), très instable, se transformerait très facilement par une scission acide, produite ici sans l'intervention d'un acide plus fort que l'acide acétique, d'une manière analogue à celle constatée pour de nombreux hydroperoxydes ⁽²⁷⁾.

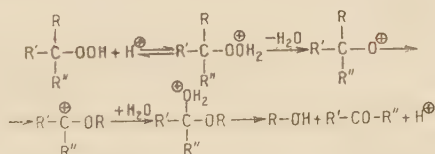


⁽²⁵⁾ C. PINAZZI, *C. R.*, 1947, **225**, 1012.

⁽²⁶⁾ Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. RIGAUDY, *Bull. Soc. Chim.*, 1948 [5], **15**, 804.

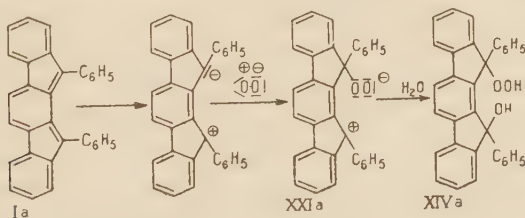
⁽²⁷⁾ A. V. TOBOLSKY et R. S. MESROBIAN, *Organic Peroxides*, Interscience Publishers, 1954, 117.

Comme nous l'avons dit plus haut le tautomère cyclique (XIIIa) peut être invoqué comme intermédiaire dans la formation de l'hydroxycétone (VIIIa), si l'on applique à la scission acide de l'hydroperoxyde (XIVa) envisagée ci-dessus le mécanisme proposé pour des scissions acides d'hydroperoxydes par Kharasch⁽²⁸⁾ et appuyé ensuite par des études cinétiques, notamment dans le cas de l'hydroperoxyde de cumène⁽²⁹⁾. Le trait principal de ce mécanisme, schématisé ci-dessous, est le réarrangement d'un cation oxygène en un ion carboonium, réarrangement similaire à celui envisagé par Criegee⁽³⁰⁾ pour la coupure acide de certains peresters.



La série des réactions se produisant au cours de l'autoxydation en milieu acide du diphenyl-1.12 indéno [2,1-a] fluorène (Ia) serait alors : Ia $\rightarrow$ IIa $\rightarrow$ XIVa $\rightarrow$ XIV'a $\rightarrow$ XVa $\rightarrow$ XIIIa $\rightarrow$ VIIIa (voir tableau I).

L'hypothèse de la formation primaire du peroxyde cyclique (IIa), lors de l'autoxydation du diphenylindénofluorène (Ia), paraît donc confirmée par les résultats de cette autoxydation en milieu acide. Il est à remarquer cependant que si l'hydroperoxyde (XIVa) peut être produit par hydrolyse du peroxyde cyclique (IIa), on peut tout aussi bien concevoir sa formation sans passer par ce dernier, en invoquant un mécanisme polaire pour l'autoxydation en milieu acide du diphenylindénofluorène (Ia) justifié par le caractère polaire que l'on a précédemment supposé à cet hydrocarbure (chap. premier) et le fait que l'on se trouve en milieu ionisant. Mais le peroxyde ionique (XXIa), formé en premier lieu, n'est rien d'autre que l'une des formes polarisées possibles du peroxyde cyclique (IIa), et faire une distinction entre les deux formes, dans les conditions de la réaction, ne paraît pas possible.



(28) M. S. KHARASCH, A. FONO et W. NUDENBERG, *J. Org. Chem.*, 1950, **15**, 748 ; *Ibid.*, 1951, **16**, 128.

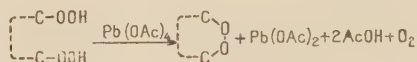
(29) F. H. SEUBOLD et W. E. VAUGHAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3790.

(30) R. CRIEGEE et R. KASPAR, *Ann.*, 1948, **560**, 127. Voir aussi : P. D. BARTLETT et J. L. KICE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5591.

Le diphenyl-13.14 benzo [*c*] indéno [2,1-*a*] fluorène (*Ib*) se comporte d'une manière similaire à l'hydrocarbure précédent (*Ia*). Par autoxydation en présence d'acide acétique il conduit à un composé dont le spectre, différent de celui des corps diphenyldihydrobenzoindénofluoréniques, s'apparente à celui de l'hydroxycétone (*VIIIa*), et auquel nous attribuons par analogie la formule (*VIIIb*).

Ainsi, pour rendre compte de la formation des produits obtenus par autoxydation du diphenylindénofluorène (*Ia*) et de son benzologue (*Ib*), que ce soit en milieu neutre ou en milieu acide, en se référant à des réactions connues et à leur mécanisme établi par ailleurs, l'on se trouve toujours amené à envisager comme intermédiaire les peroxydes cycliques (*IIa* et *IIb*). On peut donc déduire de ces résultats que la formation de ces peroxydes est probable, mais que ces corps sont très instables. La raison de cette instabilité pourrait peut-être se rechercher dans le fait que ces peroxydes cycliques (*IIa* et *IIb*) ne sont pas transannulaires, comme le sont tous les peroxydes cycliques stables connus à ce jour (dont la structure est bien établie) et notamment les photooxydes d'acènes, mis à part cependant certains peroxydes alicycliques récemment obtenus, par voie chimique, par Criegee (³¹).

Un fait tendant à confirmer cette instabilité des peroxydes (*IIa* et *IIb*) nous est encore fourni par ailleurs. En effet, une synthèse purement chimique de ces composés pouvait être envisagée, connaissant les résultats de travaux de Criegee, suivant lesquels des peroxydes cycliques peuvent être obtenus lorsque l'on traite par le tétracétate de plomb en milieu acétique des bishydroperoxydes de structure convenable (⁵) (³¹). Le schéma de réaction est le suivant :



Cependant, d'après les résultats précédents, l'application de cette réaction aux bishydroperoxydes (*XXIIa* et *XXIIb*), ne devait pas permettre d'isoler les peroxydes cycliques (*IIa* et *IIb*), supposés très instables, mais elle devait conduire à leurs produits de transformation en milieu acide, c'est-à-dire les hydroxycétones (*VIIIa* et *VIIIb*).

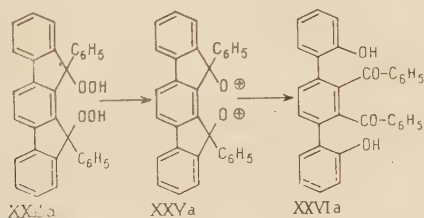
La préparation de ces bishydroperoxydes s'effectue facilement à partir du diphenyl-11.12 dibromo-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène et de son benzologue (décrits dans le premier chapitre), par action du perhydrol à 80 p. 100 dans le dioxane, en présence de carbonate de sodium. On isole, par cristallisation fractionnée, deux stéréoisomères, relativement stables, de points de fusion différents, pour le

(³¹) R. CRIEGEE et G. PAULIG, *Ber.*, 1955, **88**, 712.

diphényl-11.12 dihydroperoxy-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (XXIIa) (l'isomère à bas point de fusion n'étant formé qu'en très faible quantité). Dans le second cas, on n'obtient qu'un seul isomère pour le diphényl-13.14 dihydroperoxy-13.14 dihydro-13.14 benzo [*c*] indéno [2,1-*a*] fluorène (XXIIb).

L'action du tétracétate de plomb sur ces bishydroperoxydes (XXIIa et XXIIb) donne, en conformité avec les prévisions, le benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène (VIIIa) et son benzo-logue (VIIIb). Il est donc vraisemblable que les peroxydes cycliques (IIa et IIb) se forment tout d'abord dans cette réaction, puis s'hydrolysent pour donner respectivement les monohydroperoxydes du type XIV, comme on l'a admis plus haut, lesquels subissent alors la scission acide en les hydroxy-cétones (VIIIa et VIIIb) (tableau II, p. 44).

A partir des bishydroperoxydes (XXIIa et XXIIb), il était d'ailleurs possible de vérifier que cette réaction classique de scission acide des hydroperoxydes pouvait effectivement se produire sur un tel type de structure dihydroindénofluorénique. L'action des acides sur les bishydroperoxydes (XXIIa et XXIIb) aurait pu aboutir, si chaque fonction hydroperoxyde réagissait indépendamment, à la formation de composés dicétoniques, du type XXVI par exemple, produits par l'intermédiaire de corps dipolaires (XXV) contenant deux cations oxygène, d'après le mécanisme de scission acide des hydroperoxydes précédemment rappelé.



Or, le bishydroperoxyde (XXIIa), qui est stable en milieu acétique, se transforme, quand il y a seulement une faible teneur en acide sulfurique ou chlorhydrique, non pas en une dicétone telle que (XXVIa), mais en l'hydroxy-cétone (VIIIa) déjà obtenue par action du tétracétate de plomb sur le bishydroperoxyde (XXIIa) et par autoxydation acide du diphénylindénofluorène (Ia). Quant au bishydroperoxyde benzo-logue (XXIIb), il se résinifie complètement dans des conditions similaires.

Ce résultat indique que la réaction peut en effet avoir lieu sur la structure dihydroindénofluorénique, mais que, dans le cas du bishydroperoxyde (XXIIa), le réarrangement n'intéresse qu'une seule moitié de

la molécule. Il semble que les deux fonctions hydroperoxydes de ce composé sont en quelque sorte « associées » dans leur comportement vis-à-vis des acides forts et ne réagissent pas indépendamment avec ces réactifs. La raison de cette réaction apparemment dissymétrique pourrait être que l'existence, même transitoire, d'un composé dipolaire tel que XXVa, à charges non compensées, est peu probable.

Deux hypothèses peuvent rendre compte de la formation de l'hydroxycétone (VIIIa) dans ces conditions (voir tableau II). La première consiste à supposer que l'acide fort provoque tout d'abord une coupure hydrolytique de l'une des fonctions hydroperoxydes pour la transformer en une fonction alcool, avec formation du monohydroperoxyde (XIVa), puis d'imaginer une scission acide normale de ce monohydroperoxyde, comme indiqué précédemment (voir tableau I). Cette hypothèse est valable si l'on admet qu'une telle transformation d'une seule fonction hydroperoxyde en une fonction alcool, par l'action d'un acide fort tel que l'acide sulfurique, est une propriété particulière de ce bishydroperoxyde (XXIIa), car ce type de réaction ne se produit généralement pas en milieu acide dans d'autres cas. On sait, en effet, que certains monohydroperoxydes possèdent la propriété de se transformer en alcools correspondants et en oxygène, mais seulement en milieu basique, hydroperoxydes tertiaires tels que l'hydroperoxyde de cumène⁽³²⁾, ou encore par thermolyse, hydroperoxyde de tertio-butyle⁽³³⁾, et hydroperoxyde de phénylanthrone⁽²⁶⁾, par exemple. Cette dernière propriété se retrouve bien chez le bishydroperoxyde (XXIIa), et son benzologue (XXIIb), mais la décomposition par la chaleur de ces composés se produit de manière symétrique, avec dégagement d'oxygène (1/3 de molécule) pour aboutir aux diols correspondants, le diphenyl-11.12 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 indéno [7,1-a] fluorène (IIIa) et son benzologue (IIIb) (isomères à haut point de fusion). Remarquons au passage qu'un autre mode de décomposition possible ne se produit pas : celui qui conduirait à la formation de phénol et des indénofluorénediones correspondantes, décomposition semblable en particulier à celle du bishydroperoxyde de mésodiphénylanthracène donnant par pyrolyse du phénol et de l'anthraquinone⁽³⁴⁾. La décomposition thermique cependant procède vraisemblablement par un mécanisme radicalique, ce qui n'est certainement pas le cas de la réaction avec les acides. Il est, par suite, difficile de comparer valablement ces réactions.

Une autre interprétation de la formation de l'hydroxycétone (VIIIa) par action des acides forts sur le bishydroperoxyde (XXIIa) peut alors être donnée. Elle consiste à envisager la formation primaire d'un

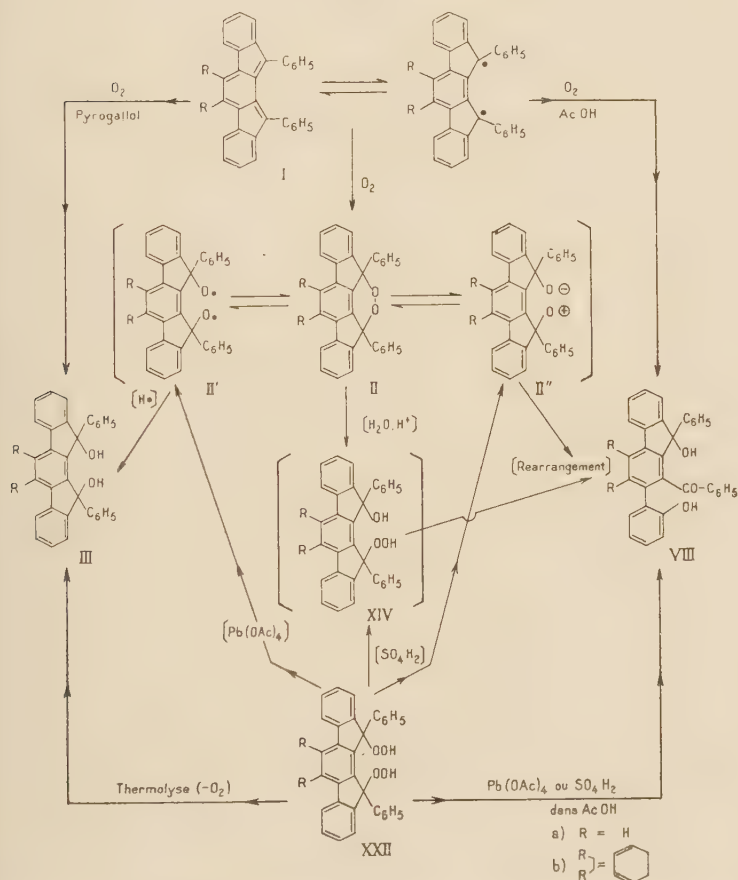
(32) M. S. KHARASCH, A. FONO, W. NUDENBERG et B. BISCHOF, *J. Org. Chem.*, 1952, **17**, 212.

(33) N. A. MILAS et D. M. SURGENOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 205.

(34) C. PINAZZI, *C. R.*, 1948, **226**, 929.

composé dipolaire à charges compensées ($II''a$), pouvant conduire en milieu acide, soit au monohydroperoxyde ($XIVa$) par fixation d'eau, soit à l'hydroxy-cétone ($VIIIa$) par réarrangement direct du cation oxygène. Cette dernière hypothèse ne semble pas trop invraisemblable puisqu'elle pourrait rendre compte du fait, indiqué plus haut, que les

TABLEAU II



deux fonctions hydroperoxydes du bishydroperoxyde ($XXIIa$) semblent « associées » dans leur comportement vis-à-vis des acides forts. Remarquons également que la structure ($II''a$), qui n'est rien d'autre que l'une des formules ouvertes polarisées du peroxyde cyclique (IIa), pourrait être la forme active, en milieu acide, de ce peroxyde, représentée, en milieu neutre, par la formule diradicalique ($II'a$) (voir tableau II).

Du fait de l'insuffisance des bases expérimentales ces hypothèses sont, bien entendu, données sous toutes réserves ; leur confirmation éventuelle devra faire l'objet de travaux ultérieurs.

Partie expérimentale.

Autoxydation du diphenyl-11,12 indéno [2,1-a] fluorène (1a). —
a) VITESSE DE LA RÉACTION. — Le diphenylindénofluorène absorbe rapidement l'oxygène dès qu'il est mis en solution. La vitesse de cette autoxydation est fonction de la température et de l'intensité de l'irradiation lumineuse. Elle est sensiblement la même que l'on opère, soit

Hydrocarbure	Solvant	Température	Eclairement	Durée réaction
5 mg	Benzène, 20 cm ³	16°	Obscurité	3,30 h-4 h
5 mg	Benzène, 20 cm ³	21°	Irradiation 2 000 W	40-42 min
5 mg	Benzène, 20 cm ³	21°	Lumière diffuse	2,10 h-2,15 h
5 mg	Benzène, 10 cm ³	21°	<i>Id.</i>	2,20 h-2,25 h
5 mg	Benzène, 20 cm ³	30°	<i>Id.</i>	1,15 h-1,20 h
5 mg	<i>Id.</i>	40°	<i>Id.</i>	40-42 min
5 mg	<i>Id.</i>	50°	<i>Id.</i>	25-28 min
5 mg	Benzène, 10 cm ³	50°	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
5 mg	Benzène, 15 cm ³ AcOH, 5 cm ³	50°	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
5 mg	Benzène, 20 cm ³	60°	<i>Id.</i>	18 à 20 min
5 mg	Xylène, 20 cm ³	90°	<i>Id.</i>	3 min

en solution benzénique neutre, soit dans des solvants tels que le chloroforme, le sulfure de carbone, en présence d'antioxygènes tels que le pyrogallol, l'hydroquinone, le di-*t*-butyl-2.6 crésol-4, ou en présence d'acide acétique.

Ne pouvant envisager une étude cinétique très précise, l'on s'est contenté de déterminer les ordres de grandeur des vitesses relatives d'autoxydation par des essais comparatifs, effectués dans les mêmes conditions, la température seule étant variable. Pour cela, on fait barboter un courant d'oxygène à vitesse constante dans des solutions benzéniques de diphénylindénofluorène et l'on note les temps au bout desquels la coloration violette initiale de la solution disparaît (voir tableau ci-contre).

b) MESURE DE L'ABSORPTION D'OXYGÈNE. — Les mesures sont faites dans un appareil où l'agitation de la solution en présence d'oxygène

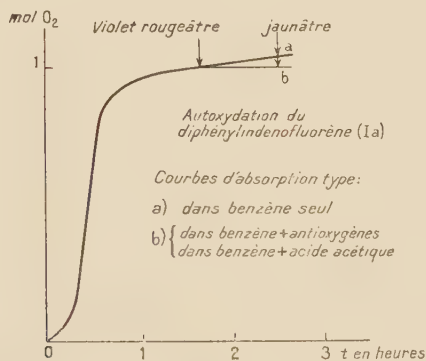


Fig. 3.

est assurée par un système magnétique et la température maintenue constante par un thermostat. Les essais, effectués à 25°, ont porté sur 50 mg de l'hydrocarbure (Ia) dissous dans 10 cm³ de solvant, benzène, sulfure de carbone, chloroforme, puis sur les mêmes solutions benzéniques contenant des quantités d'antioxygènes variant de 2 à 25 mg, et enfin des quantités d'acide acétique variant de 0,1 à 2 cm³.

Dans tous les cas une molécule d'oxygène est toujours absorbée par une molécule d'hydrocarbure au moment où la solution a perdu sa coloration violette et est devenue jaune pâle. Dans le benzène, le sulfure de carbone, ou le chloroforme, seuls, l'absorption d'oxygène se poursuit

ensuite au-delà de ce seuil avec une extrême lenteur. Avec les additifs indiqués ci-dessus cette absorption ultérieure est considérablement ralentie ou même totalement supprimée (voir courbes, p. 45).

c) **PRODUITS OBTENUS PAR AUTOXYDATION DANS LE BENZÈNE (OU CS_2 , OU CHCl_3) SANS ADDITIFS.** — Quelles que soient les conditions opératoires (solvants, concentration, température, absence d'irradiation, irradiation solaire ou artificielle) on obtient toujours, après avoir chassé le solvant sous vide à froid, des produits ayant le même aspect : poudre jaune beige incristallisable, très soluble dans les solvants usuels sauf l'alcool et le cyclohexane où elle précipite à l'état amorphe sans pouvoir être purifiée, et qui retient généralement une certaine quantité de solvant qui ne s'élimine que par chauffage sous vide.

Analyses (effectuées sur un même échantillon de produit brut obtenu par autoxydation dans le benzène, et désolvaté à 100° sous un vide de 0,5 mm) :

Calc. p. 100 pour $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (IIa) : C, 88,05 ; H, 4,62 ; O, 7,3 ; Hm, 0. — Tr. : a) C, 86,4 ; H, 4,9 ; b) C, 85,6 ; H, 4,9 ; O, 9,6 ; Hm, 0,27 ; c) C, 85,4 ; H, 4,8.

Masse moléculaire. — Mesures effectuées par cryoscopie dans le benzène. 1) *Sur produit amorphe désolvaté*, puis redissous dans le benzène : $M = 824$. 2) *Directement sur solution benzénique autoxydée* : au moment de la décoloration : $M = 268$; 5 heures plus tard ; $M = 454$; 6 semaines plus tard ; $M = 633$.

(Masse moléculaire théorique du peroxyde cyclique (IIa) : $M = 436$.)

Pyrolyse. — Chauffé sous bon vide le produit fond vers 160° - 180° sans dégagement gazeux. On ne peut extraire du produit décomposé aucun corps cristallisé.

Essais de réduction. — 1) Iodure de potassium-acétique : libération d'iode assez lentement à froid ; produit incristallisable.

2) Zinc et acide acétique à l'ébullition : produit incristallisable.

3) Hydrure de lithium et d'aluminium dans le tétrahydrofuranne, à l'ébullition : on peut isoler une très faible quantité d'un produit cristallisé : petites aiguilles incolores (xylène), $F_{\text{inst}} = 240^\circ$, formule brute $(\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_3)_n$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 84,19 ; H, 5,30. — Tr. : C, 84,0 ; H, 5,6 ; Hm, 0,08 (à froid), 0,68 (à chaud).

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2440 (4,24) ; 2900 (4,16). Concentration (mg/l CHCl_3) : 25,2.

(Ce spectre est très similaire à celui du phénylhydroxyméthyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène (XI), dont ce composé pourrait être le stéréoisomère.)

Il n'a pu être obtenu de produit cristallisé par autoxydation en solvant neutre sans additif que dans deux cas :

— dans l'éther : quelques cristaux de diphenyl-11.12 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (IIIa, isomère à haut point de fusion), identifiés par point de fusion du mélange et le spectre U. V. ;

— dans le sulfure de carbone : traces d'un composé $F_{\text{inst}} = 266^{\circ}\text{--}268^{\circ}$, dont le spectre U. V. est identique à celui du benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène (VIIIa).

d) **PRODUITS OBTENUS PAR AUTOXYDATION DANS LE BENZÈNE EN PRÉSENCE D'ANTIOXYGÈNES.** — Le produit cristallisé isolé est le diphenyl-11.12 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (IIIa), isomère à haut point de fusion ($F_{\text{inst}} = 276^{\circ}$).

Antioxygènes utilisés (pour 50 mg d'hydrocarbure) :

1) *Di-*t*-butyl-2.6 crésol-4 (ionol)* ; de 2 à 25 mg : résine semblable à celle obtenue dans les essais sans antioxygène.

2) *Hydroquinone* ; 2 mg : résine ; 25 mg : quantité de diol obtenu 7 mg Rdt 13 p. 100, bâtonnets (chloroforme-cyclohexane), $F_{\text{inst}} = 263^{\circ}\text{--}265^{\circ}$, (identifiés par l'épreuve du mélange).

3) *Pyrogallol* ; 2 mg : résine ; 25 mg : quantité de diol obtenu 40 mg, Rdt 74 p. 100, bâtonnets (chloroforme-cyclohexane), $F_{\text{inst}} = 268^{\circ}\text{--}270^{\circ}$ (identifiés par l'épreuve du mélange).

e) **PRODUIT OBTENU PAR AUTOXYDATION DANS LE BENZÈNE EN PRÉSENCE D'ACIDE ACÉTIQUE.** — Ce produit est le benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène (VIIIa).

Pour 50 mg de diphenylindénofluorène dans 10 cm³ de benzène : 0,1 cm³ d'acide acétique, formation de résines ; 1 cm³ d'acide acétique, quantité obtenue 22 mg, Rdt 49 p. 100, $F_{\text{inst}} = 262^{\circ}\text{--}263^{\circ}$; 2 cm³ d'acide acétique, quantité obtenue 32 mg, Rdt 57 p. 100, $F_{\text{inst}} = 265^{\circ}\text{--}267^{\circ}$. La préparation de ce composé se fait avantageusement par la technique indiquée ci-dessous.

BENZOYL-1 ORTHO-HYDROXYPHÉNYL-2 PHÉNYL-9 HYDROXY-9 FLUORÈNE : C₃₂H₂₂O₃ (VIIIa). — On dissout 0,2 g de diphenylindénofluorène (Ia) dans un mélange de 40 cm³ de dioxane et de 20 cm³ d'acide acétique, et l'on fait passer dans cette solution un lent courant d'oxygène jusqu'à disparition de la coloration violette. La solution jaune pâle est versée dans l'eau, et le précipité essoré et lavé à l'eau est recristallisé dans le xylène. Par recristallisation lente on obtient des feuillets prismatiques incolores solvatés avec 1/2 mol. de solvant ; par recristallisation rapide on obtient de fins bâtonnets partiellement solvatés (désolvation facile

par chauffage ou par simple lavage à l'éther). $F_{\text{mst}} = 271^\circ$, quantités obtenues 0,14 à 0,15 g, Rdt 62 à 66 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 84,56; H, 4,83; Hm, 0,44. — Tr. : C, 84,5; H, 4,9; Hm, 0,45.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 430 (4,39); 2 870 (4,29); 3 280 (4,06); 3 420 (4,03). Concentration (mg/l CHCl_3) : 35.

Ce composé peut également se préparer à partir du diphényldibromo-indénofluorène (XIIa, chap. premier) sans isoler l'hydrocarbure (Ia). Le dérivé dibromé est traité par le cuivre en solution benzénique dans les conditions habituelles. Après filtration et évaporation à sec, le produit brut est dissous dans un mélange dioxane-acide acétique et autoxydé. Le produit obtenu de cette manière ne peut être isolé très pur que par chromatographie sur alumine, en utilisant comme solvant d'adsorption le dioxane, et comme solvants d'élution le cyclohexane puis l'alcool. Rdt (à partir du dérivé dibromé) environ 50 p. 100.

L'hydroxy-cétone (VIIIa) se dissout dans l'acide sulfurique pur avec coloration rouge foncé. En solution acétique et en présence d'acide sulfurique cette coloration n'apparaît que faiblement et à chaud, alors qu'elle est déjà très intense à froid en présence d'acide bromhydrique. Elle se dissout également dans la potasse méthyllique à 5 p. 100 avec coloration jaune, qui disparaît par addition d'un solvant, tel que l'éther ou le benzène, ou par addition d'eau avec reprécipitation du composé (VIIIa) inaltéré.

L'hydroxy-cétone (VIIIa) ne se réduit que très difficilement par le zinc et l'acide acétique à l'ébullition. Elle se réduit plus facilement par l'hydrure de lithium et d'aluminium, ou encore par l'acide iodhydrique-acétique, les produits obtenus avec ces deux réactifs étant d'ailleurs différents. Elle ne réagit pas avec le chlorhydrate d'hydrazine ou de phénylhydrazine à l'ébullition d'une solution alcoolique; elle est résinée par le bromure de phénylmagnésium à l'ébullition dans le benzène, et conduit avec l'anhydride acétique ou encore le sulfate de méthyle, à des mélanges de produits difficilement purifiables.

PHÉNYLHYDROXYMÉTHYL-1 ORTHOHYDROXYPHÉNYL-2 PHÉNYL-9 HYDROXY-9 FLUORÈNE : $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (XI). — On dissout à froid 0,1 g de l'hydroxy-cétone (VIIIa) dans 2 cm^3 de tétrahydrofuranne anhydre, puis on ajoute rapidement par petites portions 0,05 g d'hydrure de lithium et d'aluminium. La liqueur prend une teinte jaune pâle, puis devient rose. On porte à l'ébullition 4 à 5 minutes; la coloration rose s'intensifie puis fait place à une teinte jaune pâle. La solution, séparée de l'excès de AlLiH_4 , est versée dans 100 cm^3 d'éther. Le résidu de AlLiH_4 est lavé par un peu de tétrahydrofuranne. Les solutions étherée et tétrahydrofurannique sont réunies et, après filtration, lavées par HCl à 10 p. 100, puis à l'eau. L'éther est chassé complètement et le produit

brut jaunâtre est recristallisé directement dans l'éthanol. Feuilletts rectangulaires incolores solvatés avec 2 mol. de solvant, $F_{\text{inst}} = 150^{\circ}\text{--}160^{\circ}$ avec bouillonnement et resolidification lente, quantités obtenues 50 à 60 mg, Rdt 50 à 60 p. 100. La désolvatation est assez difficile et n'est obtenue complètement que par chauffage à 140° sous un vide de 0,5 mm de Hg, $F_{\text{inst}} = 205^{\circ}\text{--}206^{\circ}$ (le point de fusion du produit désolvaté peut varier entre 180° , avec resolidification, et $205^{\circ}\text{--}206^{\circ}$, suivant l'allure du chauffage, par suite d'un dimorphisme).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 84,19 ; H, 5,30 ; Hm, 0,66. — Tr. : C, 84,3 ; H, 5,3 ; Hm, 0,71.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 450 (4,30) ; 2 880 (4,27). Concentration (mg/l CHCl_3) : 28,2.

BENZOYL-1 ORTHO-HYDROXYPHÉNYL-2 PHÉNYL-9 CHLORO-9 FLUORÈNE : $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Cl}$ (IX). — On introduit 0,1 g de l'hydroxy-cétone (VIIIa) dans une suspension de 0,1 g de carbonate de sodium (rigoureusement sec) dans 2 cm^3 de chlorure de thionyle (fraîchement redistillé) ; on abandonne 1/2 heure à la température ambiante. Le produit se dissout rapidement et la solution devient rose pâle. On chasse ensuite complètement le SOCl_2 à froid sous vide, puis on extrait le produit brut à l'éther à l'ébullition. Par concentration de la solution étherée, filtrée, on obtient environ 0,1 g de produit, $F_{\text{inst}} = 275^{\circ}\text{--}278^{\circ}$. Ce produit est recristallisé par dissolution dans 15 à 18 cm^3 de benzène bouillant et concentration à 6-8 cm^3 , puis 2-3 cm^3 . On obtient ainsi deux portions de prismes incolores, 84 mg, Rdt 80 p. 100, $F_{\text{inst}} = 282^{\circ}\text{--}284^{\circ}$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 81,26 ; H, 4,47 ; Cl, 7,50 ; Hm, 0,21. — Tr. : C, 81,4 ; H, 4,7 ; Cl, 7,7 ; Hm, 0,25.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 500 (4,42) ; 2 930 (4,19). Concentration (mg/l CHCl_3) : 35,4.

Ce composé est soluble dans la potasse méthylique à 5 p. 100 avec coloration jaune.

Hydrolyse. — On dissout 20 mg du dérivé chloré (IX) dans 5 cm^3 de dioxane. On ajoute 5 cm^3 d'eau, et l'on porte à l'ébullition pendant 30 minutes. Après refroidissement on extrait à l'éther. Le produit brut obtenu par évaporation à sec de la solution étherée est recristallisé dans quelques gouttes de xylène, quantité obtenue 16 mg, Rdt 85 p. 100, $F_{\text{inst}} = 266^{\circ}\text{--}268^{\circ}$, de l'hydroxy-cétone (VIIIa). Pas de dépression du point de fusion en mélange avec le produit $F_{\text{inst}} = 271^{\circ}$ obtenu précédemment.

DIPHÉNYL-1.13 13H-1.2 BENZOPYRANO[3,4-a] FLUORÈNE : $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}$ (XVI). — A 0,1 g de l'hydroxy-cétone (VIIIa) on ajoute 10 cm^3 d'une solution acétique d'acide iodhydrique à environ 20 p. 100, et l'on abandonne 45 minutes à la température ambiante. On verse la liqueur dans une

solution aqueuse de thiosulfate de sodium et l'on reprend à l'éther le précipité. Le produit brut est un mélange de trois produits : les deux isomères du composé (XVI), et un corps minéral soluble dans les solvants organiques. On sépare ces produits par cristallisation fractionnée. Pour cela on dissout le mélange à chaud dans le benzène. L'isomère à haut point de fusion cristallise par refroidissement et est lavé à l'acétate d'éthyle. Les solutions rassemblées sont amenées à sec, et le produit obtenu redissous à chaud dans l'acétate d'éthyle. Le produit minéral se sépare par refroidissement, puis l'on obtient finalement l'isomère à bas point de fusion que l'on recristallise dans un mélange acétate d'éthyle-alcool.

a) *Isomère à haut point de fusion.* — Quantité obtenue 58 mg, Rdt 62 p. 100, $F_{\text{inst}} = 290^{\circ}\text{--}293^{\circ}$. Aiguilles incolores (benzène), $F_{\text{inst}} = 294^{\circ}\text{--}295^{\circ}$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 90,96 ; H, 5,25 ; Hm, 0. — Tr. : C, 90,7 ; H, 5,3 ; Hm, 0.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 420 (4,33) ; 2 945 (4,27) ; 3 265 (4,48). Concentration (mg/l CHCl_3) : 20,5.

b) *Isomère à bas point de fusion.* — Quantité obtenue 22 mg, Rdt 23 p. 100, $F_{\text{inst}} = 210^{\circ}\text{--}212^{\circ}$. Prismes incolores (acétate d'éthyle-éthanol), $F_{\text{inst}} = 226^{\circ}$ avec resolidification et $F_{\text{inst}} = 228^{\circ}$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 90,96 ; H, 5,25 ; Hm, 0. — Tr. : C, 90,6 ; H, 5,5 ; Hm, 0.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 425 (4,19) ; 2 920 (4,25) ; 3 240 (4,44). Concentration (mg/l CHCl_3) : 29,8.

Ces deux isomères du composé (XVI) sont insolubles dans l'acide sulfurique pur, et également dans la potasse méthylique.

c) *Produit minéral.* — Non identifié, soluble à chaud dans le cyclohexane où il cristallise par refroidissement en feuillets incolores brillants, devenant lentement opaques et jaune pâle ; quantité obtenue 10 mg, $F_{\text{inst}} = 116^{\circ}\text{--}117^{\circ}$ avec resolidification et nouvelle fusion à $120^{\circ}\text{--}121^{\circ}$.

BENZOYL-1 DIPHÉNYL-2.9 HYDROXY-9 FLUORÈNE : $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (X). — A une solution de 0,5 g du chlorure de l'acide phényl-2 fluorénone-9 carboxylique-1 (VII) (voir partie expérimentale chapitre premier) dans 250 cm^3 d'éther anhydre on ajoute, sous atmosphère d'azote, 0,6 g de bromure de phénylmagnésium en solution dans l'éther (léger excès par rapport à la quantité théorique : 2 mol.), et l'on abandonne 1 heure à la température ambiante. On observe l'apparition d'une coloration rouge fugace qui devient orangé pâle en même temps qu'il se forme un précipité orange. L'on verse sur de la glace pilée contenant un peu

d'acide chlorhydrique. La solution étherée est lavée au carbonate de sodium afin d'extraire une petite quantité de produit acide, puis à l'eau. Par concentration de cette solution, jaune pâle, à environ 4 cm³ on obtient un précipité de produit blanc souillé de résines que l'on élimine par lavages à l'éther. Quantité obtenue 0,22 g, $F_{\text{inst}} = 230^\circ$. Prismes incolores (acétate d'éthyle), $F_{\text{inst}} = 239^\circ$, quantité obtenue 0,18 g, Rdt 36 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,64 ; H, 5,05 ; Hm, 0,23. — *Tr.* : C, 87,5 ; H, 4,9 ; Hm, 0,26.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 440 (4,43) ; 2 910 (4,40) ; 3 340 (3,70). Concentrations (mg/l CHCl₃) : 19,9 (2 400-3 000) ; 39,8 (3 000-3 800).

Il est à remarquer que la réaction du bromure de phénylmagnésium, même en large excès (6 mol.), avec le chlorure d'acide (VII), s'arrête au dérivé benzoylé (X). Si l'on utilise le phényllithium en quantité théorique (2 mol.) on obtient ce même composé avec un rendement voisin ; lorsque ce réactif est en excès, il se forme un mélange difficilement purifiable et non pas un isomère du composé (X) ainsi qu'on l'avait annoncé antérieurement (A. Le Berre, *C. R.*, 1956, **242**, 1871).

PHÉNYLHYDROXYMÉTHYL-1 DIPHÉNYL-2.9 HYDROXY-9 FLUORÈNE : C₃₂H₂₄O₂ (XII). — On procède comme pour le composé (XI), à partir de 0,1 g du dérivé benzoylé (X). Le produit brut est recristallisé dans l'éthanol ; feuilletts incolores, solvatés avec 1/2 mol. de solvant, F_{inst} (désolvaté à 120°/0,5 mm de Hg) = 180°-181°, quantité obtenue 83 mg, Rdt 75 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,24 ; H, 5,49 ; Hm, 0,46. — *T.* : C, 87,0 ; H, 5,3 ; Hm, 0,49.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 440 (4,35) ; 2 880 (4,29). Concentration (mg/l CHCl₃) : 37.

AUTOXYDATION DU DIPHÉNYL-13.14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE (Ib). — Cet hydrocarbure est extrêmement autoxydable. Ses solutions vert foncé se décolorent en quelques secondes au contact de l'air et deviennent jaune brunâtre. Elles conduisent par évaporation à des mélanges très résineux, d'où l'on peut extraire avec difficultés de faibles quantités d'un produit cristallisé qui est l'isomère à haut point de fusion du diphényl-13.14 dihydroxy-13.14 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (IIIb). Lorsque l'on traite le dérivé dibromé (XIIb, chap. premier) par du cuivre actif, en présence d'air, en solution étherée, les rendements en diol sont de l'ordre de 15 p. 100. La même réaction effectuée en solution benzénique ne conduit qu'à quelques cristaux de ce diol, mais les rendements s'élèvent à environ 25 p. 100, si l'on opère en présence de pyrogallol.

ORTHO-HYDROXYPHÉNYL-5 BENZOYL-6 PHÉNYL-7 HYDROXY-7 7H-BENZO [c] FLUORÈNE : $C_{36}H_{24}O_3$ (VIIIb). — On traite 0,5 g du dérivé dibromé (XIIb, chap. premier), dissous dans 50 cm³ de benzène contenant 5 cm³ d'acide acétique par 0,5 g de cuivre actif, pendant 1 heure à la température ambiante et en présence d'air. La solution est filtrée, lavée à l'eau, puis évaporée à sec. Le produit brut très résineux est lavé par de petites quantités d'éther, puis recristallisé plusieurs fois dans le xylène. Quantité obtenue 0,12 g, Rdt 29 p. 100, $F_{inst} = 315^{\circ}$ - 319° . Fines aiguilles incolores (xylène), $F_{inst} = 318^{\circ}$ - 319° .

Anal. : Calc. p. 2 100 : C, 85,69; H, 4,79; Hm, 0,40. — Tr. : C, 85,9; H, 5,0; Hm, 0,39.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 450 (4,67); 3 380 (4,12); 3 650 (3,92). Concentration (mg/l $CHCl_3$) : 18,5.

Ce composé se dissout dans la potasse méthylique à 5 p. 100 en donnant une coloration jaune.

On peut également isoler dans les solutions de cristallisation une faible quantité du diol (IIIb).

Bishydroperoxydes indénofluoréniques. — DIPHÉNYL-11.12 DIHYDRO-PEROXY-11.12 DIHYDRO-11.12 INDÉNO [2.1-a] FLUORÈNE : $C_{32}H_{22}O_4$ (XXIIa). — On dissout 1 g de diphenyldibromoindénofluorène (XIIa, chap. premier) dans 100 cm³ de dioxane. On ajoute à la solution, refroidie dans un bain d'eau glacée, 1 g de carbonate de sodium, puis goutte à goutte, mais rapidement, 20 cm³ de perhydrol à 80 p. 100. On plonge le mélange dans un bain à 50° et l'on agite pendant 30 minutes. La solution jaune pâle devient d'abord plus foncée, puis incolore. On verse dans un grand volume d'eau, et l'on extrait à l'éther le précipité blanchâtre formé. Après plusieurs lavages à l'eau, on chasse le solvant sous vide. Par addition de quelques centimètres cubes d'éther (4 à 5 cm³) l'isomère à haut point de fusion cristallise; quantité obtenue 0,68 g, $F_{inst} = 250^{\circ}$ - 255° . La solution étherée de cristallisation, concentrée à 1 cm³, est diluée par 1 cm³ de cyclohexane; on obtient ainsi des cristaux de l'isomère à bas point de fusion qui sont lavés au cyclohexane, puis à l'éther; quantité obtenue 70 mg, $F_{inst} = 200^{\circ}$ (solvaté).

a) *Isomère à haut point de fusion.* — Le produit $F_{inst} = 250^{\circ}$ - 255° est recristallisé dans le benzène. Feuilletts prismatiques incolores, solvatés avec 1/2 mol. de solvant qui s'élimine facilement à 80° sous vide (0,5 mm de Hg), F_{inst} (désolvaté) = 260° - 262° , quantité obtenue 0,54 g, Rdt 65 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 81,68; H, 4,71; Hm, 0,43. Tr. : C, 81,7; H, 4,7; Hm, 0,41.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 405 (4,52); 3 225 (4,53); 3 400 (4,45). Concentration (mg/l $CHCl_3$) : 13,9.

b) *Isomère à bas point de fusion.* — Le produit $F_{\text{inst}} = 200^\circ$ est recristallisé dans le benzène ($0,5 \text{ cm}^3$). Par recristallisation lente : prismes incolores, solvatés avec 2 mol. de solvant qui s'éliminent à 80° sous vide ($0,5 \text{ mm de Hg}$), $F_{\text{inst}} = 232^\circ\text{--}234^\circ$, quantité obtenue 47 mg, Rdt 6 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 81,68 ; H, 4,71 ; Hm, 0,43. — Tr. : C, 81,2 ; H, 4,7 ; Hm, 0,43.

Spectre : λm ($\log \epsilon$) : 2 420 (4,52) ; 3 200 (4,57) ; 3 375 (4,47). Concentration (mg/l CHCl_3) : 13,3.

Ces deux bishydroperoxydes libèrent rapidement de l'iode, à froid, d'une solution acétique d'iodure de potassium. Ils se dissolvent dans l'acide sulfurique pur avec coloration rouge foncé.

Les solutions acétiques se colorent rapidement en orangé-rouge en présence d'acide sulfurique, et instantanément en présence d'acide bromhydrique. Ils sont stables dans l'acide acétique seul, à froid ainsi qu'à chaud.

Pyrolyse. — 0,1 g de bishydroperoxyde (XXIIa), $F_{\text{inst}} = 260^\circ\text{--}262^\circ$ est chauffé dans le vide (quelques 1/10 de millimètre de Hg) ; le produit commence à s'altérer vers 195° avec début de dégagement gazeux. Ce dégagement devient notable à 200° ; après 10 minutes de chauffage à cette température, on procède à l'analyse du gaz dégagé : $2,30 \text{ cm}^3$, à 19° , sous 760 mm. Le gaz se compose principalement de gaz carbonique (13 p. 100) et d'oxygène (83 p. 100). La quantité d'oxygène libre recueillie représente 37 p. 100 de la quantité calculée pour la libération de 1 mol. d'oxygène. Il ne se forme pas de phénol. Le résidu de la pyrolyse, noirâtre, est recristallisé dans un mélange de chloroforme et de cyclohexane ; il fournit 33 mg (35 p. 100), $F_{\text{inst}} = 267^\circ\text{--}270^\circ$, de l'isomère à haut point de fusion du diphenyl-11.12 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-a] fluorène (IIIa) ; il ne contient apparemment pas d'indéno [2,1-a] fluorènedione-11.12 (Ia, chap. premier).

Action du tétracétate de plomb. — On dissout en tiédissant 0,125 g de bishydroperoxyde (XXIIa), $F_{\text{inst}} = 260^\circ\text{--}262^\circ$ dans 5 cm^3 de dioxane. Après refroidissement, on ajoute 5 cm^3 d'une solution acétique de tétracétate de plomb M/10, et l'on abandonne 1/2 heure à la température ambiante. La solution devient jaune orangé (par frottement sur les parois on provoque l'apparition de bulles gazeuses). On verse la solution dans l'éther, et on lave à la soude à 5 p. 100, puis à l'acide chlorhydrique à 10 p. 100, et finalement à l'eau. On chasse complètement le solvant et l'on fait cristalliser le produit brut résineux dans un mélange d'éther et de cyclohexane. Bâtonnets prismatiques incolores (xylène), $F_{\text{inst}} = 268^\circ\text{--}270^\circ$, quantité obtenue 45 mg, Rdt 37 p. 100, de benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène (VIIIa).

Action des acides forts dilués. — Une suspension de 0,1 g du bis-hydroperoxyde (XXIIa) ($F_{\text{inst}} = 260^{\circ}\text{--}262^{\circ}$) dans 50 cm³ d'acide acétique, contenant 0,1 cm³ d'acide sulfurique pur, est abandonnée 24 heures à la température ambiante. Le produit se dissout lentement et il apparaît une coloration orangé-rouge. On verse dans l'eau et le précipité est repris à l'éther. Après lavages à l'eau, on chasse complètement le solvant et fait cristalliser le produit brut résineux dans une petite quantité de benzène, puis dans le xylène. $F_{\text{inst}} = 268^{\circ}\text{--}270^{\circ}$, quantité obtenue 32 mg, Rdt 33 p. 100 d'hydroxy-cétone (VIIIa).

La réaction effectuée dans les mêmes conditions avec de l'acide chlorhydrique : 0,1 g (XXIIa), 50 cm³ AcOH + 1 cm³ HCl pur, donne des résultats similaires : 33 mg (benzène) (VIIIa), $F_{\text{inst}} = 265^{\circ}\text{--}267^{\circ}$. Il se forme également dans cette réaction des traces du dérivé chloré (IX).

DIPHÉNYL-13.14 DIHYDROPEROXY-13.14 DIHYDRO-13.14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE : $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (XXIIb). — On dissout 0,5 g de diphényldibromobenzoindénofluorène (XIIb, chap. premier) dans 50 cm³ de dioxane. On ajoute 0,25 g de carbonate de sodium, puis, en refroidissant dans un bain d'eau glacée, 10 cm³ de perhydrol à 80 p. 100. On laisse revenir à la température ambiante et l'on agite doucement pendant environ 24 heures. La solution qui est finalement jaune très pâle est versée dans un grand volume d'eau, et le précipité est extrait à l'éther. Après lavages à l'eau le solvant est éliminé sous vide. On recristallise le produit brut par dissolution dans environ 100 cm³ d'éther bouillant, et concentration à environ 20 cm³, puis 5 cm³. On obtient ainsi, après lavage à l'éther, deux portions de produit pur. Bâtonnets prismatiques jaune très pâle, solvatés avec 1/2 mol. d'éther, quantité obtenue 0,41 g, Rdt 90 p. 100, $F_{\text{inst}} = 180^{\circ}$ avec bouillonnement. Ce composé ne peut être désolvaté par chauffage sans altération ; l'éther s'élimine à 100°-110° sous un vide de 0,5 mm de Hg, mais le produit s'altère rapidement à cette température.

Le produit peut être recristallisé également dans l'acétone. Prismes solvatés avec 2 mol. d'acétone, $F_{\text{inst}} = 170^{\circ}$, qui ne peuvent pas être désolvatés sans altération.

Anal. : a) Désolvaté : Calc. p. 100 : C, 83,05 ; H, 4,65 ; Hm, 0,39. — Tr. : C, 82,4 ; H, 5,2 ; Hm, 0,40. b) Solvaté 1/2 mol. éther : Calc. p. 100 : C, 81,84 ; H, 5,24. — Tr. : C, 81,7 ; H, 5,8. c) Solvaté 2 mol. acétone : Calc. p. 100 : C, 79,22 ; H, 5,70. Tr. : C, 79,1 ; H, 5,9.

Spectre : λ_m (log ϵ) : 2 440 (4,64) ; 3 600 (4,18) ; 3 780 (4,39) ; 3 985 (4,38). Concentration (mg/l CHCl_3) : 18,7.

Le bishydroperoxyde (XXIIb) libère rapidement à froid l'iode d'une solution acétique d'iodure de potassium. Il donne une halochromie rouge violet avec l'acide sulfurique pur, et rouge foncé avec l'acide acétique en présence de traces d'acide sulfurique ou bromhydrique. Il

est stable à froid dans l'acide acétique seul. A l'ébullition il se transforme, avec résinification, en benzoindénofluorènediol (IIIb), isomère à haut point de fusion.

Pyrolyse. — 0,1 g. de bishydroperoxyde (XXIIb) (solvaté avec 1/2 mol. d'éther), chauffé sous un vide de quelques 1/10 de millimètre de Hg, se décompose à 145°-150°, avec dégagement de 2,20 cm³ de gaz (à 25°/760 mm). Ce gaz est constitué principalement par du gaz carbonique (36 p. 100) et de l'oxygène (61 p. 100). Rendement en oxygène libéré : 30 p. 100 de la quantité calculée pour la libération de 1 mol.

Le résidu de la pyrolyse, recristallisé dans un mélange de chloroforme et de cyclohexane, fournit 17 mg, Rdt 20 p. 100. $F_{\text{inst}} = 342^{\circ}$ -344°, de l'isomère à haut point de fusion du diphenyl-13.14 dihydroxy-13.14 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (IIIb).

La pyrolyse, effectuée sur le bishydroperoxyde solvaté avec 2 mol. d'acétone, et préalablement désolvaté par chauffage à 100°-105° sous un vide de quelques 1/10 de millimètre de Hg, fournit des résultats légèrement différents. La décomposition produite à 140°-145° donne 1,75 cm³ de gaz (à 23°/760 mm) pour 95 mg de produit solvaté. Composition du gaz : CO₂ 17 p. 100, O₂ 77 p. 100, Rdt en O₂ 37 p. 100. Quantité de diol (IIIb, isomère à haut point de fusion) obtenue : 1^{er} jet : 13 mg (18 p. 100); $F_{\text{inst}} = 344^{\circ}$ -346°; 2^e jet : 18 mg (25 p. 100), $F_{\text{inst}} = 334^{\circ}$ -336°.

Dans l'un et l'autre cas il ne se forme ni phénol, ni benzoindénofluorènediol (Ib, chap. premier).

Action du tétracétate de plomb. — On dissout 0,28 g du bishydroperoxyde (XXIIb) (solvaté avec 1/2 mol. d'éther) dans 15 cm³ de dioxane, puis on ajoute 15 cm³ d'une solution acétique de tétracétate de plomb M/10, et l'on abandonne à la température ambiante pendant 15 minutes. La solution, qui est rapidement devenue brun rougeâtre, est versée dans l'éther. La solution éthérée est lavée par la soude à 5 p. 100, puis par HCl à 10 p. 100, et enfin à l'eau. L'on chasse le solvant complètement et l'on recristallise le produit brut, très résineux, d'abord dans un mélange de chloroforme et de cyclohexane, puis dans le xylène. On obtient ainsi 0,052 g. Rdt 20 p. 100, $F_{\text{inst}} = 314^{\circ}$ -317°, d'ortho-hydroxyphényl-5 benzoyl-6 phényl-7 hydroxy-7 7H benzo [c] fluorène (VIIIb).

Action des acides forts dilués. — Le bishydroperoxyde (XXIIb), dissous dans une solution acétique contenant une trace d'acide sulfurique, donne rapidement une coloration rose violacé, puis rouge violet clair, sans que l'on puisse extraire de produit cristallisé.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Le radical libre hydroxyle.
Procédés de formation et réactions
en chimie organique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 janvier 1957.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

